UNIVERSITÉ DE BORDEAUX
FACULTÉ MIXTE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

Année 1969 • Thèse n° 590

Contribution à l'étude des Radionucléides de Cyclotron à usage médical

Thèse pour le Doctorat de l'Université
Mention Pharmacie
présentée et soutenue publiquement
le Mercredi 17 Décembre 1969

par Jean-Luc MORETTI
PHARMACIEN
Interne en Pharmacie
Titulaire du MPC et de 6 CES de Physique et de Chimie
né le 22 Mai 1946 à PARIS XVIème

EXAMINATEURS DE LA THÈSE

MM P. BLANQUET, Professeur . . . . . Président
M. MESNARD, Professeur . . . . . Juges
R. QUILICHINI, Professeur . . . . . Juges
R. GOLSE, Professeur . . . . . Juges

Éditions Bergeret, 2, rue Bergeret - BORDEAUX
— Tél: 91-12-59 —

FACULTÉ DE MEDECINE ET DE PHARMACIE DE BORDEAUX

DOYENS HONORAIRES : MM. G. PORTMANN, R. SIGALAS, F. TAYEAU.
DOYEN : M. H. BRICAUD. — **ASSESSEURS** : MM. J. MASQUELIER, N...

PROFESSEURS HONORAIRES :

MM. CHARRIER, DUBREUIL, CREYX, DARGET, R. SIGALAS, G. PORTMANN, M. RIVIÈRE, R. GIRARD, C. PIFFAULT, R. FABRE, R. DUFOUR, P. FOURMENT, E. AUBERTIN, X. J. DUBECQ, L. MASSÉ, A. LACHAPÈLE, G. VITTE, J. DESPONS, G. DUBOURG.

MAITRE DE CONFÉRENCES AGRÉGÉ HONORAIRE : M. BERGER.

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	
P. DELMAS-MARSALET	Clinique des maladies nerveuses et mentales.
P. DERVILLÉE	Médecine légale et Médecine du travail.
R. MANDOUL	Zoologie et parasitologie.
R. CASTAGNOU	Toxicologie et hygiène appliquée.
J. REBOUL	Carcinologie.
P. MESNARD	Chimie organique et Chimie analytique.
R. GRANDPIERRE	Physiologie.
P. BROUSTET	Clinique médicale cardiologique.
N	Clinique chirurgicale.
F. TAYEAU	Biochimie médicale A.
G. MAYER	Histologie et embryologie.
P. BLANQUET	Physique nucléaire appliquée et radiobiologie.
R. SARIC	Clinique médicale.
L. POUYANNE	Clinique chirurgicale orthopédique et traumatologique.
J.-J. DUBARRY	Hydro-climatologie thérapeutique et clinique des maladies de l'appareil digestif.
F.-J. TRAISSAC	Clinique thérapeutique.
R. MAHON	Clinique d'accouchements.
R. PAUTRIZEL	Immunologie et biologie parasitaire.
Mlle G. ROUGIER	Biologie appliquée à l'éducation physique et aux sports.
G. MOUSTARDIER	Bactériologie.
E. BESSIÈRE	Clinique ophtalmologique.
H. LEGER	Anatomie pathologique.
J. MASQUELIER	Matière médicale.
G. MORETTI	Clinique médicale propédeutique et médecine tropicale.
N	Clinique oto-rhino-laryngologique.
P. LAUMONIER	Clinique chirurgicale pleuro-pulmonaire.
J. LENG-LÉVY	Clinique médicale et des maladies infectieuses.
R. LETAC	Pathologie et recherche chirurgicales.
R. QUILICHINI	Pharmacie galénique.
E. NEUZIL	Biochimie médicale B.
R. STOLL	Biologie.
J. LANGE	Clinique urologique.
P. FRÉOUR	Hygiène et Clinique de pneumophtisiologie.
F. RIGAUD	Anatomie.
J. FAURE	Médecine expérimentale et physiopathologie.
N	Clinique chirurgicale des maladies cardiaques.
J. VILLAR	Clinique gynécologique.
P. LE COULANT	Clinique des maladies cutanées et syphilitiques.
M. BERGOUIGNAN	Pathologie nerveuse et mentale.
J. DUHAMEL	Physique médicale et pharmaceutique.
R. BABIN	Pharmacie chimique.
H. CHOUSSAT	Pathologie médicale.
L. CHASTRUSSE	Clinique obstétricale.
P. VERGER	Clinique médicale des maladies des enfants.
F. LAPORTE	Chirurgie générale.
R. TINGAUD	Clinique chirurgicale.
H. LAUBIE	Botanique et cryptogamie.
Cl. RICHIR	Anatomie pathologique.
R. GOLSE	Chimie générale et Chimie minérale.
J. BAILENGER	Zoologie et biologie animale.
J.-Cl. COLLETER	Chimie analytique.
H. BRICAUD	Médecine générale.
P. BENOIT	Clinique odonto-stomatologique.
Cl. MARTIN-DUPONT	Clinique néphrologique
J. CANELLAS	Pharmacodynamie et hydrologie.
R. CANIVENC	Histologie.
G. DELORME	Electroradiologie.
J. DEPAULIS	Séméiologie chirurgicale.
J. RIVIÈRE	Séméiologie médicale.
H. DULONG DE ROSNAY	Bactériologie.
R. CROCKETT	Chimie organique et chimie analytique.
R. DARMAILLACQ	Chirurgie générale.
H. POUYANNE	Clinique neuro-chirurgicale.

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	
J. DAVID-CHAUSSÉ	Médecine générale.
J. MARQUEVIELLE	Biochimie médicale.
M. BLANC	Neuro-psychiatrie.
Cl. MASSÉ	Chirurgie générale.
R. MARAUD	Histologie et embryologie.
P. DU PASQUIER	Bactériologie.
J. STAEFFEN	Médecine générale.
J.-P. DUBECQ	Obstétrique.
G. NEVERRE	Physiologie.
J. MEUNIER	Histologie.
A. SERISÉ	Hygiène.
P. FERRET-BOUIN	Physique médicale.
J. VIDEAU	Anatomie.
R. CASTAING	Médecine générale et thérapeutique.
P. BLANCHOT	Médecine générale.
L. DOUTRE	Chirurgie générale.
P. LOISEAU	Neuro-psychiatrie.
Cl. VRIGNAUD	Physique pharmaceutique.
P. SOURREIL	Dermato-vénéréologie.

MAITRES DE CONFERENCES AGRÉGÉS :

MM.	
R. JENSEN	Chimie biologique.
J. BROUSSIN	Electroradiologie.
R. TESSIER	Pneumo-phtisiologie.
Mme J. SÉCHET	Biochimie médicale.
C. LAGARDE	Carcinologie.
C. BÉRAUD	Thérapeutique.
H. LAZARINI	Médecine légale et Médecine du travail.
J. SOUMIREU-MOURAT	Obstétrique.
G. CABANIEU	Médecine générale.
R. LE LOURD	Pneumo-phtisiologie.
L. COURAUD	Chirurgie générale.
J. BENTÉGEAT	Hématologie.
L. ARNÉ	Médecine générale et thérapeutique.
Cl. MARTIN	Pédiatrie.
R. BAUTE	Cryptogamie.
V. DARGELOS	Microbiologie.
Mlle S. LARCEBAU	Toxicologie.
C. WONÉ	Médecine générale et thérapeutique.
J. JULIEN	Médecine générale et thérapeutique.
J.-J. BATTIN	Pédiatrie.
M. DALLOCCHIO	Cardiologie et maladies vasculaires.
J. AUBERTIN	Maladies infectieuses.
P. VÉRIN	Ophtalmologie.
M. GOT	Neuro-chirurgie.
J. TAVERNIER	Electroradiologie : diagnostic et thérapeutique.
J. VINCENT	Physiologie et explorations fonctionnelles.
L. CHEVAIS	Anesthésiologie.
G. GILLARDEAU	Anesthésiologie.
J. HONTON	Orthopédie et traumatologie.
M. BOMBART	Orthopédie et traumatologie.
A. HUGUES	Cancérologie.
M. SABATHIÉ	Anesthésiologie.

AGRÉGÉS EN EXERCICE :

MM.	
M. PORTMANN	Oto-rhino-laryngologie.
F. BALLANGER	Urologie.
P. BIRBIS	Chirurgie générale.
J.-P. CALAMEL	Chirurgie générale.
L. TEXIER	Dermato-syphiligraphie.
R. GENESTE	Orthopédie.
F. FONTAN	Chirurgie générale.
J. LASSERRE	Orthopédie.

AGRÉGÉS LIBRES

MM.	
G. FAUGÈRE	Obstétrique.
M. L'ÉPÉE	Médecine légale.
H. CABANIÉ	Anatomie.
L. CORCELLE	Ophtalmologie.

CHARGÉS DES FONCTIONS DE MAITRE DE CONFÉRENCES :

MM.	
P. BONJEAN	Anatomie.
M. LAHOURCADE	Parasitologie.
M. SENTENAC	Anatomie.
G. DELMON	Anatomie pathologique.
J. TRIBOULEY	Immunologie, sérologie.
F.-X. MICHELET	Stomatologie.
E. JOUZIER	Chimie biologique (Pharmacie).
L. PINSON	Oto-rhino-laryngologie.
F. COHADON	Neuro-chirurgie.
J.-Cl. ROQUES	Physique médicale.
P. ESCHAPASSE	Physique médicale.
J. PACCALIN	Médecine générale et thérapeutique.

Le Conseiller administratif, Chef des services administratifs
André ARGILAS.

L'Attaché d'administration universitaire, Directeur du cabinet :
Madame M. C. CHAPENOIRE.

Par délibération du 5 août 1879, la Faculté a arrêté que les opinions émises dans les thèses qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle entend ne leur donner ni approbation, ni improbation.

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX
FACULTÉ MIXTE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

Année 1969 • Thèse n° 590

Contribution à l'étude des Radionucléides de Cyclotron à usage médical

Thèse pour le Doctorat de l'Université
Mention Pharmacie
présentée et soutenue publiquement
le Mercredi 17 Décembre 1969

par Jean-Luc MORETTI
PHARMACIEN
Interne en Pharmacie
Titulaire du MPC et de 6 CES de Physique et de Chimie
né le 22 Mai 1946 à PARIS XVIème

EXAMINATEURS DE LA THÈSE

MM P. BLANQUET, Professeur . . . . . Président
M. MESNARD, Professeur . . . . . Juges
R. QUILICHINI, Professeur . . . . . Juges
R. GOLSE, Professeur . . . . . Juges

Éditions Bergeret, 2, rue Bergeret - BORDEAUX
— Tél: 91-12-59 —

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Je viens des pierres. C'est la mémoire de mes mains.

C'est la force de mes grands-pères.

Ils ont marché en plein soleil avec le sel sur les poignets.

Nouvel errant, rends-toi à ta mémoire...

(d'après DAVERTIGE
Idem et Autres poèmes.
Editions SEGHERS)

A MON PERE

Un père, comme chaque fils voudrait en avoir un, un guide moral et spirituel auquel nous voudrions ressembler, qu'il reçoive ce travail comme le témoignage d'une grande piété filiale.

A MA MERE

Avec toute ma tendresse.

A MA SOEUR, MES GRANDS-PARENTS et TOUTE MA FAMILLE

Avec toute mon affection.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543911_0013

A NOS AMIS

- ANNY

pour son réconfort moral plein de tendresse.

- N. SAFI

pour son amitié fidèle.

A NOTRE EQUIPE DE TRAVAIL

- Madame DENECHAUD

Docteur ès Sciences Physique nucléaire
Ingénieur C N R S

Elle nous a aidé dans l'élaboration de ce travail et nous a comblé par sa grande gentillesse. Que ce travail soit aussi un peu le sien.

- S. VILAYLECK

Avec toute notre amitié.

A TOUS LES MEMBRES DU SERVICE DES ISOTOPES
HOPITAL et UNITE I N S E R M

Nous tenons à remercier pour leur collaboration technique,

Mademoiselle BEDABOURG et Madame COMBERTON

Nous remercions vivement la Société PHILIPS
et la Société C S F (Corbeville)
pour leur aide financière.

A NOS PROFESSEURS

DE LA FACULTE DES SCIENCES

A MONSIEUR LE DOYEN BRICAUD

Qui nous a permis de mener à bien ce travail.

A NOS JUGES

Monsieur le Professeur R. GOLSE

Professeur de Chimie générale et minérale
Docteur ès Sciences
Pharmacien des Hôpitaux
Officier des Palmes académiques

Nous avons été impressionné par l'étendue de vos connaissances en matière de mathématiques et de physique.

Nous vous remercions de bien vouloir assister à notre travail et de le juger.

Monsieur le Professeur R. QUILICHINI

Professeur de Pharmacie galénique et Pharmacologie
Docteur ès Sciences
Officier des Palmes académiques

Toujours bien accueilli dans votre Laboratoire, nous avons passé chez vous une grande partie de notre vie étudiante.

Eclairé par vos conseils avisés et guidé avec amitié, nous vous témoignons par ce travail toute notre gratitude.

Monsieur le Professeur P. MESNARD

Professeur de Chimie organique et Chimie analytique
Membre correspondant de l'Académie de Pharmacie
Docteur ès Sciences
Chevalier de la Légion d'Honneur
Officier de l'Ordre national du Mérite
Officier des Palmes académiques
Officier de la Santé publique
Membre correspondant de la Réal Académia de Farmacia de Madrid
Membre d'honneur de la Société de Pharmacie de Bénarès (Inde)

Nous n'avons pu oublier votre art pédagogique ni votre sens du mot juste.

Nous sommes heureux de vous avoir comme juge de ce travail et nous vous en remercions profondément.

A NOTRE PRESIDENT DE THESE

Monsieur le Professeur P. BLANQUET

Professeur de Physique nucléaire appliquée et Radiobiologie
Docteur ès Sciences physiques
Officier des Palmes académiques
Médaille de Vermeil du Service de Santé de la Marine
Visiting professor de l'Université de Californie Berkeley. U.S.A.

Vous nous avez toujours fait confiance dans notre travail, qu'il soit à l'Hôpital ou en recherche, vous nous avez toujours guidé avec bienveillance et soutenu dans chacune de nos entreprises.

Veuillez recevoir, avec cet ouvrage, le témoignage de notre sincère gratitude et de notre vive admiration.

Celui qui n'a jamais saisi -fût-ce en rêve - le dessein d'une entreprise qu'il est le maître d'abandonner, l'aventure d'une construction finie quand les autres voient qu'elle commence et qui n'a pas connu l'enthousiasme brûlant une minute de lui-même, le poison de la conception, le scrupule, la froideur des objections intérieures et cette lutte des poussées alternatives où la plus forte et la plus universelle devraient triompher même de l'habitude, même de la nouveauté - Celui qui n'a pas regardé dans la blancheur de son papier une image troublée par le possible et par le regret de tous les signes qui ne seront pas choisis, ni vu dans l'air limpide une bâtisse qui n'y est pas, celui que n'ont pas hanté le vertige de l'éloignement d'un but, l'inquiétude des moyens, la prévision des lenteurs et des désespoirs, le calcul des phrases progressives, le raisonnement projeté sur l'avenir, y désignant même ce qu'il ne faudra pas raisonner alors, celui-là ne connaît pas davantage, quel que soit d'ailleurs son savoir, la richesse et la ressource et l'étendue spirituelle qu'illumine le fait conscient de construire.

(d'après l'Introduction à la Méthode de Léonard de VINCI Paul VALERY)

CONTRIBUTION A L'ETUDE

DES RADIONUCLEIDES DE CYCLOTRON

A USAGE MEDICAL

Dans la grande famille des accélérateurs de particules, le cyclotron fut le premier à produire des particules de haute énergie sans avoir recours à de hautes tensions . L'utilisation en Médecine de ces particules accélérées est soit directe par irradiation, soit indirecte par l'intermédiaire de cibles qui, en étant le siège de réactions nucléaires , aboutissent à la formation de radionucléides artificiels .

HISTORIQUE

Le principe du cyclotron fut conçu en 1929 par E. O. LAWRENCE et la première machine, réalisée en 1931 par LAWRENCE et M. S. LIVINGSTON, fournit des protons de 80 kev. Son usage général fut répandu dès 1936 mais des problèmes survinrent quand les utilisateurs voulurent atteindre des énergies élevées de l'ordre de 10 à 20 Mev . En effet la variation de la masse relativiste entraînait un inévitable déphasage dans la propagation de la particule chargée . Le système, tel que l'avait conçu LAWRENCE paraissait limiter le cyclotron aux faibles énergies . En 1944 V. I. VEKSLER en Russie et E. M. Mc MILLAN aux U. S. A. donnèrent les solutions du problème: le premier faisait varier le champ magnétique en fonction de la masse, le second modulait la fréquence accélératrice pour obtenir le synchronisme (Synchrocyclotron). NAHMIAS introduisait le cyclotron en France vers 1944 et nous retrouvons dans son livre "Le Cyclotron" une phrase faisant figure de prophétie :

" Les grands Hôpitaux et les Instituts de recherches biologiques possèderont certainement à côté de leurs installations d'Actinothérapie de Roentgenthérapie et de Curiethérapie, un service qui utilisera des radiations obtenues grâce aux cyclotrons et aux autres appareils d'accélération ionique" .

LE CYCLOTRON

Le principe de base de cet accélérateur est fondé sur une vitesse angulaire constante d'une particule chargée se déplaçant dans un champ magnétique uniforme. Un champ magnétique de force B produit sur une particule de vitesse v et de charge q une force centripète perpendiculaire au plan formé par le vecteur B et le vecteur v . Le chemin de cette particule sera circulaire, car à cette force de Lorentz centripète s'oppose la force centrifuge de toute particule en mouvement .

$$\frac{mv^2}{R} = q\,v\,.\,B \quad (\vec{v} \text{ étant perpendiculaire à } \vec{B})$$

La vitesse angulaire se déduit alors aisément

$$\omega : \frac{v}{R} = \frac{q\,B}{m}$$

Celle-ci est indépendante de la vélocité de la particule et en conséquence le temps pour effectuer une révolution $t = \frac{2\,\pi}{\omega}$ est indépendant du rayon de l'orbite et égal à

$$t = \frac{2\,\pi\,m}{q\,B}$$

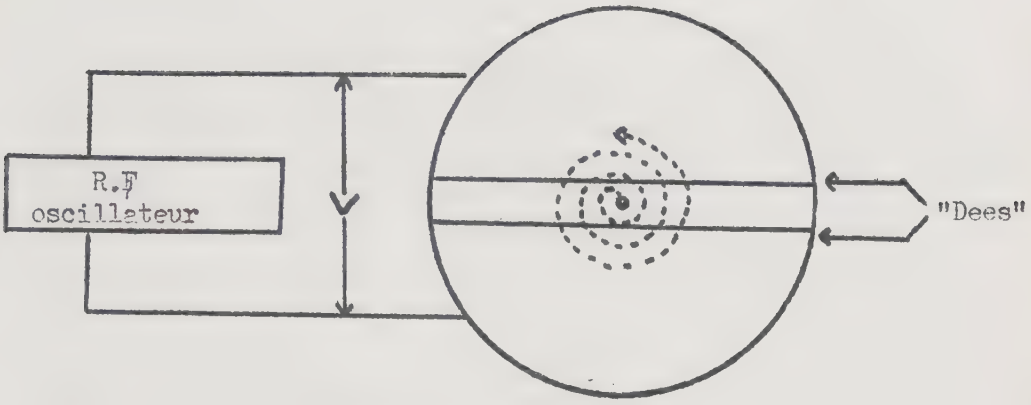


Schéma du cyclotron
vu de dessus

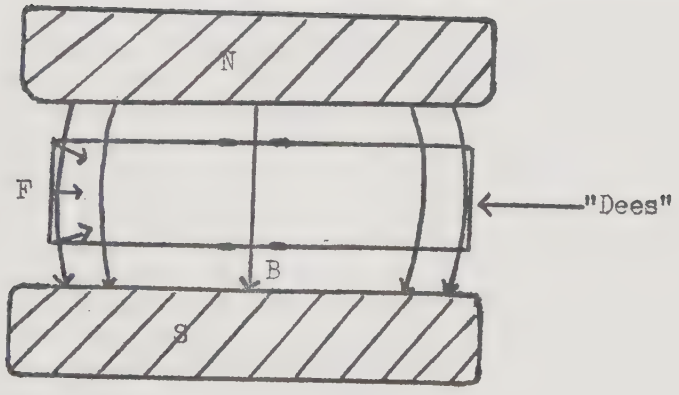


Schéma du cyclotron
vu de profil

Le rôle du champ magnétique est de guider la particule suivant une orbite circulaire, mais en aucun cas d'accélérer la particule . Ce rôle est dévolu à une tension accélératrice électrique de haut voltage dont la fréquence alternative est réglée sur la vitesse angulaire. Le cyclotron isochrone doit avoir à tout moment :

$$\omega_D = \omega$$

Les particules (protons, deutons, Hélium 3 , Hélium$_4$) sont produites par une source d'ions placée au centre d'une chambre où règne un vide poussé (10^{-5} Torr) . Cette enceinte est constituée de deux boîtes métalliques semi-circulaires, séparées par un espace libre et appelées "Dees" en raison de leur forme en D, et des deux pôles d'un électro-aimant . Les particules sont ainsi soumises à un champ magnétique intense, fixe et perpendiculaire à leur plan de déplacement .

Le cyclotron accélère des particules positives dont l'ionisation a été provoquée par un faisceau d'électrons (filament ou canon d'électrons) et dont l'injection est faite dans l'espace séparant les deux "dees" soit radialement (cyclotrons CSF) soit axialement avec un guide quadripolaire et un miroir électrostatique (Philips) . La valeur du champ électrique sera réglée par un système électronique à pentodes et la haute fréquence par un système oscillant dont les "Dees" dont des selfs capacitives ; un dispositif à volet mû par un moteur pas à pas réalise l'accord avec deux selfs extérieures . La haute fréquence est amenée par une ligne de transmission et par sa position sur les tubes allant aux "Dees" fait de ces tubes des lignes infinies un système en $\lambda/2$ de protection avec de l'alumine comme isolant ou en $\lambda/4$, système dans lequel les "Dees" sont attaqués par un nœud de potentiel, ce qui évite de les isoler .

Ainsi le champ électrique dans l'espace séparant les deux "Dees" s'inverse pour chaque demi-révolution (180°), la particule se trouve ainsi accélérée deux fois par révolution complète (360°). Les "Dees" formant des sortes de cages de Faraday, la particule ne reçoit aucune influence du champ électrique quand elle est à l'intérieur, seul B agit. A chaque accélération le rayon de l'orbite augmente si bien que la particule décrit une spirale. L'énergie finale de la particule est la somme des énergies successivement acquises lors de chaque traversée de l'espace "inter-Dees". Après une centaine d'accélérations successives, le groupe de particules est projeté sur une cible au moyen d'une électrode déflectrice sous forme d'un courant de plusieurs dizaines de microampère à une énergie allant de 10 à 30 Mev.

A ces énergies la masse devient relativiste car la vitesse de la particule n'est plus quantité négligeable devant la vitesse de la lumière, si bien que la masse augmente au fur et à mesure des révolutions. La relation d'Einstein nous donne :

$$m = \frac{m_o}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}}$$

Or le temps d'une demi-révolution dépend de la masse puisque :

$$t = 2\pi \frac{m}{q} \quad \frac{1}{B} \quad \text{ou} \quad \omega = \frac{qB}{m}$$

Dès qu'un proton atteint l'énergie de 10 Mev le synchronisme se trouve en défaut. Le temps de démi-révolution varie avec la masse, augmentant avec celle-ci : dès lors la particule arrive en déphasage retard par rapport à l'impulsion accélératrice et n'acquiert que peu ou pas d'énergie. Le synchronisme est d'autant plus difficile à établir

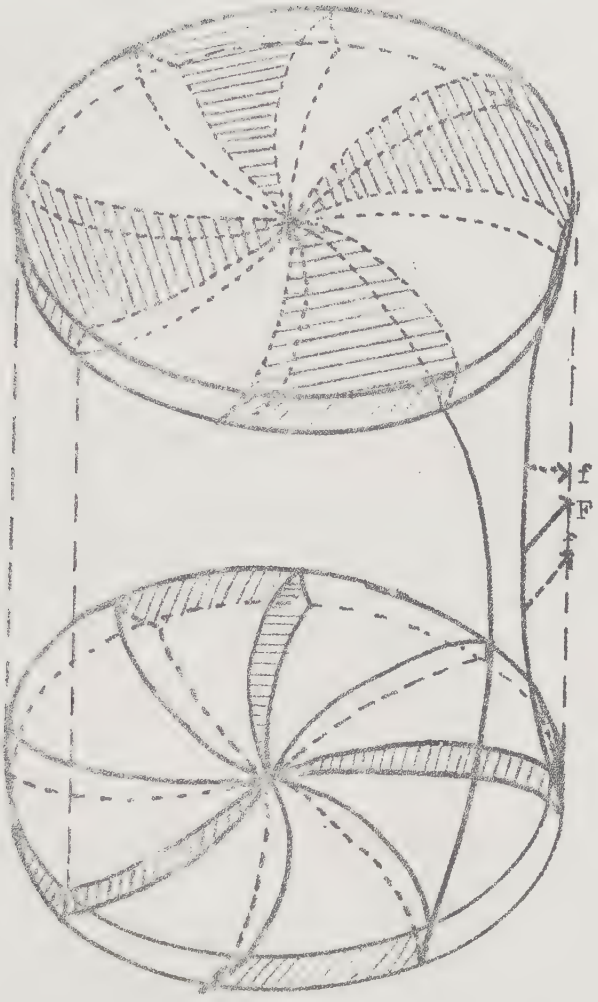


Schéma du cyclotron en perspective cavalière

que le nombre des révolutions est important ; en effet , la sommation des énergies peut se faire par l'intermédiaire d'un nombre élevé de révolutions ou par l'emploi de tensions oscillantes plus élevées, c'est ce dernier système qui est préférable . Le synchrocyclotron réduit la fréquence de la tension oscillatrice d'accélération à mesure que la masse de la particule augmente . Le cyclotron isochrone, quant à lui, compense l'effet de masse relativiste en augmentant le champ magnétique B avec le rayon de manière que le rapport $\frac{m}{B}$ reste constant .

Le fait d'augmenter la valeur du champ magnétique ne va pas de pair avec une bonne focalisation axiale. Car la particule pour sortir doit absolument rester dans le plan médian des "Dees" et non se perdre sur leur surface intérieure . Au centre du dispositif la focalisation sera électrostatique, celle-ci, qui est d'autant plus forte que l'énergie de la particule est faible, devient caduque quand la particule prend de la vitesse . La distance séparant la particule de l'axe dr est donnée par :

$$dr = \frac{m}{q} \quad \frac{dv}{rB^2}$$

Par cette relation on voit que dr diminue quand B augmente.

Ainsi le synchronisme et la focalisation exigent de la part de B deux variations en sens contraire. En fait on montra qu'il était possible de satisfaire ces deux exigences de prime abord incompatibles en établissant que le champ magnétique peut varier sur une orbite en fonction de l'azimut, alors que sa valeur moyenne peut augmenter suivant le rayon des orbites . Les lignes de champ de B s'incurvent au fur et à mesure que la particule s'approche de la périphérie de l'électro-aimant dont l'espace interdipolaire augmente avec le rayon . Ainsi la force de Lorentz maintient non seulement la particule sur une orbite circulaire mais aussi provoque le rappel de celle-ci sur le plan médian . Cette version possède des limites, et les protons au-dessus de 20 Mev ne sont plus focalisés entièrement .

En 1938, L. H. THOMAS proposait une nouvelle méthode de focalisation axiale . Le champ n'est plus uniforme, il existe le long de l'orbite des régions des champs magnétiques alternativement forts et faibles, constituants les "Hills and Valleys" .

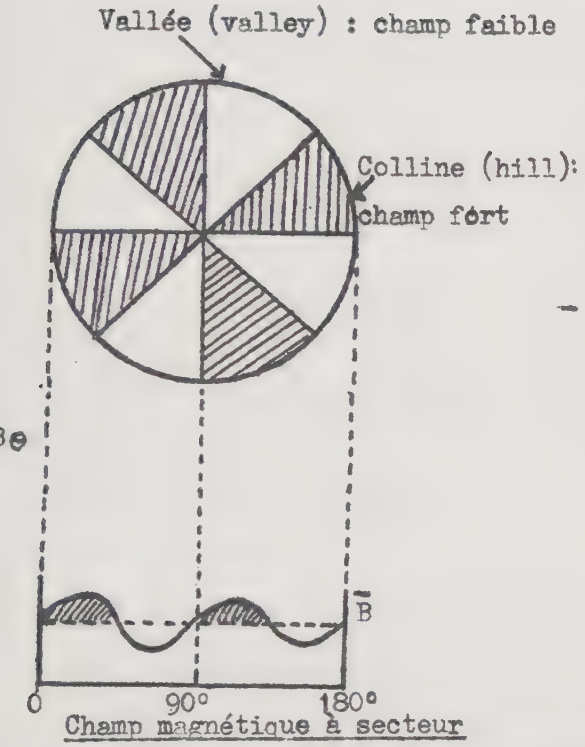
La première machine de conception THOMAS, voit le jour en 1958 , en 1966 est terminé le 88 inch Sector Focused Cyclotron (SF Cyclotron) au Laurence Radiation Laboratory de l'Université de Berkeley en Californie . Ce dernier a les performances suivantes : il accélère les protons de 6 à 55 Mev , les deutons de 11 à 65 Mev. Les ions He^3 de 17 à 150 Mev et les particules α de 22 à 130 Mev.

Le cyclotron isochrone possède donc la synchronisation d'une part et la focalisation d'autre part . Des bobines placées dans les vallées ou sur les collines permettent de contrôler l'amplitude de la variation du champ azimutal et des bobines circulaires de différents rayons situées sur les faces polaires servent à contrôler le gradient du champ moyen le long d'un rayon . L'orbite de la particule se déplaçant dans un tel champ n'est pas circulaire et affecte la forme d'un polygone curviligne . La résolution en énergie des particules émises est de l'ordre de 0, 8 à 1 % .

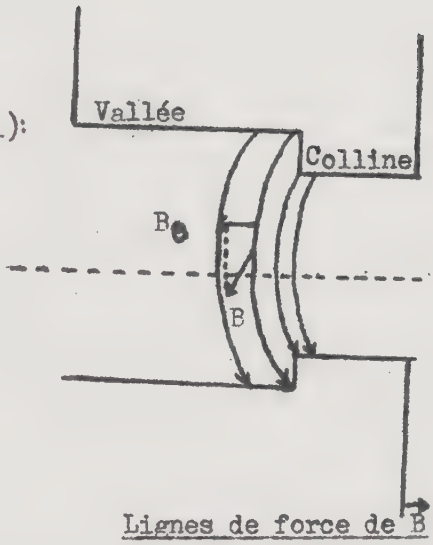
Le cyclotron 88 in S F est actuellement utilisé pour la recherche, pour une vocation biologique ou médicale de plus petits cyclotrons sont utilisables . Ces petits cyclotrons isochrones doivent répondre à certains impératifs : simplicité d'installation et d'exploitation avec un encombrement réduit et pour un prix raisonnable .

Pour un rayon de Dee donné, l'énergie de la particule choisie admet une limite supérieure, en général aussi la fréquence de la tension accélératrice est limitée. Donnons le tableau comparatif :

$$E = \frac{B^2 Ro^2}{2} \frac{q^2}{m} \qquad fo = \frac{B}{2\pi} \frac{q}{m}$$



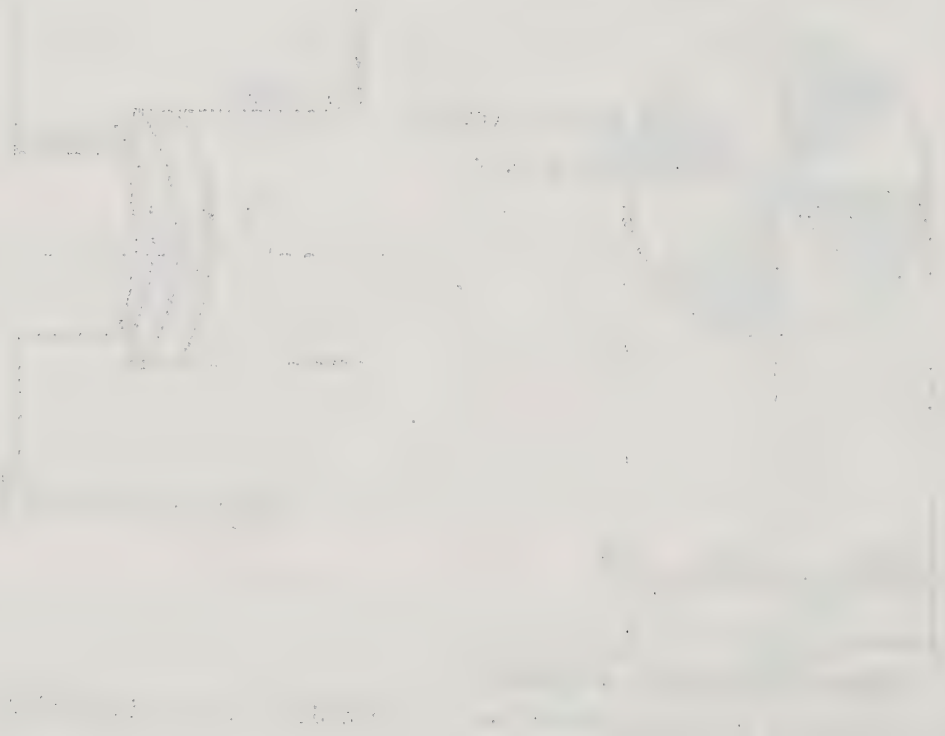
Champ magnétique à secteur



Lignes de force de B

La composante de focalisation est dérivée de la force de LORENTZ

$$F_2 = qv_r B_\theta$$



Si on prend :

$\frac{B^2 Ro^2}{2}$ = 1 pour E et $\frac{B}{2\pi}$ = 1 pour fo on a :

		E	fo
Proton	$_1^1H^+$	1	1
Deuton	$_1^2H^+$	1/2	1/2
Triton	$_1^3H^+$	1/3	1/3
Hélium	$_2^3He$	4/3	2/3
Particule α	$_2^4He$	1	1/2

Ainsi une machine accélérant les protons à 22 Mev au maximum produira des deutons de 11 Mev environ et de l'Hélium$_3$ de 30 Mev avec un courant de faisceau externe de 50 µA et de diamètre inférieur à 2 cm. Ce cyclotron est celui de la Cyclotron Corporation type CS 22 . Ce petit cyclotron isochrone a des pièces polaires à trois secteurs et ses dees ne font pas un angle de 180° mais de 120° chacun, laissant un espace plus grand pour le système d'extraction et les sondes . Il possède en outre un dispositif de récupération de l'Hélium$_3$ (qui coûte très cher) inclus à la pompe à vide, qui permet de remettre en circulation 90% du gaz .

- le CS 15 du même constructeur produit des protons de 15 Mev, des deutons de 7,5 Mev et des hélium-3 de 20 Mev .

- Le petit cyclotron isochrone de la CSF à fréquence variable, donc à énergie variable ($E = BRo^2 q \pi f$) comporte 4 secteurs droits et deux "dees" symétriques d'ouverture angulaire très faible (45 à 50°). Il accélère les protons entre 6 et 20 Mev, les deutons entre 3 et 10 Mev, les particules He^3 entre 4 et 28 Mev et les α de 6 à 20 Mev.

- Chez Philips à Eindhoven, deux types de cyclotrons isochrones compacts sont construits l'un à énergie fixe (protons : 16 Mev, deutons 8 Mev, He^3 22 Mev, α 16 Mev), l'autre à énergie variable (protons : 1 - 16 Mev, Deutons 2 - 8 Mev, He^3 3 - 22 Mev, α 4 - 16 Mev). Les pôles de l'aimant sont constitués de quatre secteurs droits .

Le cyclotron compact isochrone :

Ce type de cyclotron parfaitement adapté aux exigences d'un laboratoire médical doit néanmoins posséder les qualités suivantes :

- un faisceau de bonne qualité est important ,
- une variation rapide de l'énergie à la demande,
- une grande souplesse d'utilisation,
- une manipulation simple .

La machine actuellement placée sur le marché par Philips est isochrone AVF, c'est le cyclotron de 55 inch dont voici les performances :

En faisceau extérieur pour un courant de 100 µA en proton et deuton, de 50 µA en ^3He et α on a les gammes d'énergie suivantes :

. protons ..... 6 - 18 Mev
. deutons ..... 3 - 9 Mev
. Hélium ..... 7 - 24 Mev
. Particules α ..... 6 - 18 Mev

Afin d'assurer l'encombrement minimum, les dees n'ont pas la forme conventionnelle des pièces de grands cyclotrons . Les pièces polaires sont formées de 4 "Hills" et 4 "Valleys" assurant communément la focalisation dans le plan . Dans 2 de ces 4 "Valleys" sont placés les 2 dees qui ainsi prennent l'espace minimum . La différence de potentiel de haute fréquence (de l'ordre de 30 mégacycles) permet d'accélérer en 4 fois (au lieu de 2 dans la machine classique)le groupe de particules à chaque révolution . Des bobines placées sur les cadres en cuivre permettent la régularisation de la trajectoire . L'injection des ions (source interne) se fait perpendiculairement au plan du cyclotron avec un système d'électrode, un pompage des électrons (ainsi éliminés) et un déflecteur à 45° envoie les particules chargées dans le vide de la machine .

Cette machine travaille en faisceau externe, ce qui évite les accidents désagréables des souillures à l'intérieur de la machine . Son système de recyclage de ^3He en fait une machine permettant d'explorer les isotopes assez lourds .

UTILISATION D'UN CYCLOTRON BIO-MEDICAL (CBM)

Un C. B. M. installé à proximité ou à l'intérieur d'un hôpital peut permettre :

- l'analyse par activation ,
- la Neutronthérapie
- la Radiothérapie avec des particules chargées plus lourdes
- la production de Radionucléïdes déficitaires en neutron .

Ce cyclotron couplé à un Institut de Recherche permet aussi éventuellement des applications moins directes sur les populations de cellules, qu'elles soient sanguines ou bactériennes .

LE CYCLOTRON ISOCHRONE COMPACT

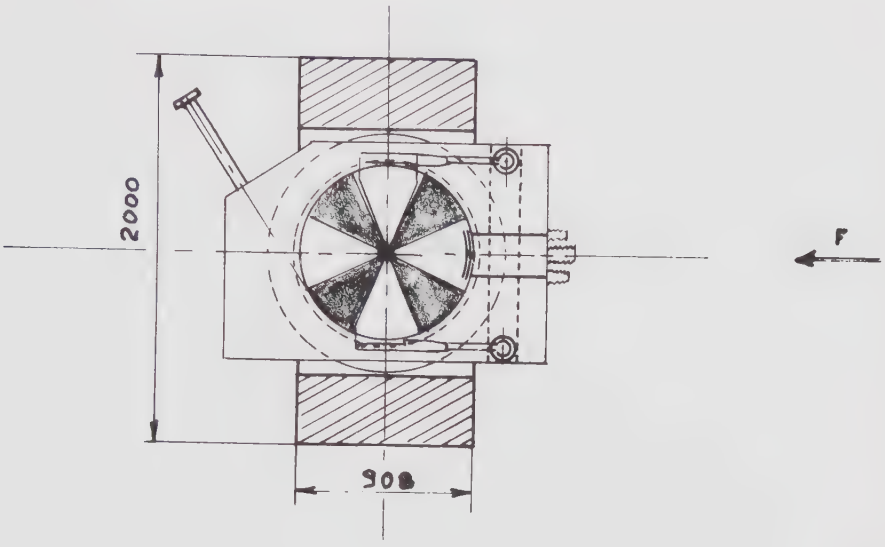
THOMSON - CSF

à énergie variable

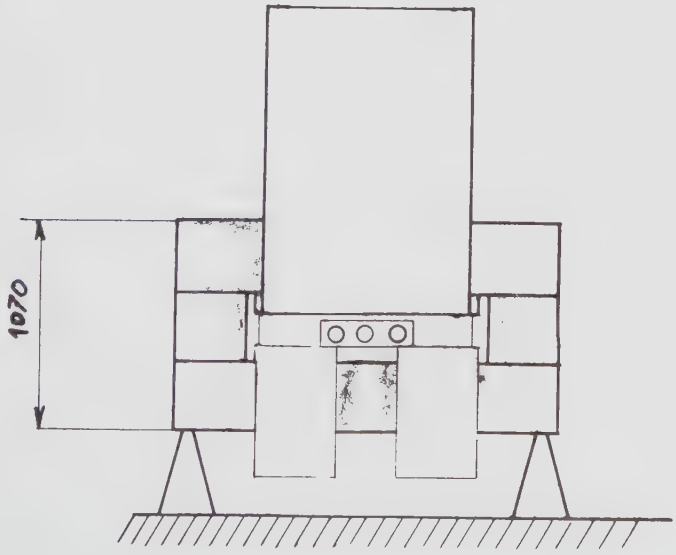
Cette machine à quatre secteurs, quatre "Hills" et quatre "Valleys" produit en faisceau externe les particules suivantes :

- Protons Energie : 6 à 20 Mev, intensité 70 µA
- Deutons Energie : 3 à 10 Mev, intensité 70 µA
- Hélium 3 Energie : 6 à 25 Mev, intensité 50 µA
- Particules Energie : 6 à 20 Mev, intensité 50 µA

Le cyclotron d'un poids de 12 tonnes et de mesure 1,90 x 0,90 x 0,90 mètres est plus compact que son homologue de la PHILIPS, il possède l'avantage d'avoir une tension oscillatrice stabilisée par pilote et ces résonateurs ont été placés verticalement pour assurer un encombrement minimal .



VUE S: F



SCHEMA D' ENCOMBREMENT

LA PRODUCTION DE RADIO-NUCLEIDES

Pour produire un isotope donné, il faut tenir compte de plusieurs facteurs de manière à avoir le maximum de rendement , ils sont :

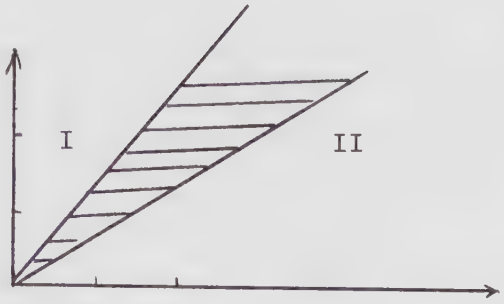
- Le pourcentage de l'élément cible dans la cible,
- La réaction à utiliser en fonction de la particule incidente, à accélérer et de la particule déplacée après la transmutation nucléaire .
- L'énergie de la particule incidente pour obtenir la meilleure section efficace .
- Les réactions parasites et les éléments parasites de la cible à partir d'une même réaction .
- La possibilité d'une séparation facile de l'élément recherché et de l'élément cible qui n'aura pas réagi, au cours de la réaction nucléaire .

La quantité d'énergie absorbée (endothermique) ou dégagée (exothermique) est appelée le facteur Q de la réaction . Pour une réaction donnée le choix de l'énergie est dicté par cette valeur de Q qu'il faut en général dépasser de plusieurs Mev.

Les isotopes produits par le cyclotron sont de courte-période, émetteurs de positons et produits avec une activité spécifique élevée .

ISOTOPES EMETTEURS DE POSITONS

En portant le nombre atomique Z correspondant aux protons contenus dans le noyau en abscisse et en ordonnée le nombre de neutrons N correspondant à ce même noyau, on constate que la ligne de stabilité après avoir suivi la bissectrice pour les éléments légers diverge vers des noyaux enrichis en neutrons .



Les radionucléides situés dans la région I sont excédentaires en neutron ; instables, ils émettent électron neutrino et sont dits β^- : ce sont en général des radioéléments artificiels de réacteur .

Les radionucléides situés dans la région II sont excédentaires en proton , ils sont produits par le cyclotron ; voyons quel en est le mode de désintégration.

- Emission de e^+ (positons) .

Le spectre d'émission de β^+ est continu avec en surimpression quelques raies d'électrons de conversion interne . RUTHERFORD avait montré que le noyau ne contenait pas d'électrons ou de positons , il fallait donc que l'électron positif soit formé à l'intérieur du noyau à partir des nucléons présents dans le noyau : neutrons et protons . L'énergie emportée par la particule β^+, la valeur du spin emportée ne donnaient pas satisfaction à la loi de conservation d'énergie . En 1931, PAULI émit l'idée qu'une autre particule était émise en même temps que la particule β . Cette autre particule hypothétique appelée le neutrino de charge nulle et de masse très petite emporterait une partie de l'énergie cinétique et du spin, mais ,

la somme des énergies cinétiques des deux particules (compte-tenu de l'énergie de recul) doit toujours être égale à la différence des énergies entre le noyau et son descendant . FERMI suppose que l'émission β résulte de l'interaction entre les nucléons, l'électron et le neutrino . Il introduit une constante d'interaction analogue au g de la pesanteur et calcule les probabilités d'obtention de l'électron et du neutrino . L'énergie totale E_o disponible étant la différence entre les états initial et final .

$$E_o = E_e + E_\nu$$

Energie totale : Energie de la particule β + Energie du neutrino .

Le bilan des énergies de la réaction montre que l'énergie disponible dans le noyau parent pour donner un noyau dérivé donné doit être supérieure à $2\ m_e C^2$ (1, 02 Mev) pour l'émission β^+, et que la transition doit satisfaire en outre aux règles de sélection de spin et de parité de Gamow-Teller .

- La réaction qui s'effectue dans le noyau est :

$$P^+ \rightarrow n + e^+ + \bar{\nu}$$
$$(Z.A.) \rightarrow (Z - 1.A)$$

- Capture électronique :

Quand l'énergie disponible est inférieure à $2\ m_e C^2$ l'émission de positon est impossible et la désintégration du noyau (Z. A.) se produit par capture électronique . Quand l'énergie est supérieure à 1, 02 Mev l'émission β^+ et la capture électronique peuvent se produire en même temps . La seule condition énergétique à satisfaire pour la capture électronique est l'arrachage d'un e^- en général situé sur la couche du nuage électronique périnucléaire le plus proche du noyau (c'est-à-dire K) et avoir une fonction d'onde d'atome admettant la probabilité de trouver l'électron à l'intérieur du volume nucléaire .

$$p^+ + e^- \longrightarrow n + \nu \qquad (Z, A) \longrightarrow (Z - 1, A)$$

La capture d'un électron d'une orbite ne produit pas de rayonnement primaire détectable . Cependant il existe des processus secondaires détectables . Si la désintégration aboutit à un état excité du noyau dérivé, il y a évidemment des rayonnements γ et peut-être des électrons de conversion interne quand il y a passage de l'état excité à l'état fondamental . La capture crée un trou dans la couche électronique et un rayonnement X est émis lors de la transition d'un e^- beaucoup plus périphérique vers le trou laissé sur la couche K ou L par la capture . Des électrons Auger peuvent aussi être émis .

Dans les noyaux légers la capture électronique est aussi probable que l'émission β^+ (à condition qu'il y ait une énergie suffisante) . Mais quand Z augmente, la charge positive du noyau devient de plus en plus grande , et les couches électroniques se resserrent de plus en plus. Par suite la probabilité de capture électronique augmente. La capture électronique donne lieu soit à des X soit à des γ . La désintégration β^+ donne des e^+ , qui sont analysés par une caméra à positon ou par un système de détecteurs γ placés en coïncidence à 180° . En effet e^+ , de durée de vie dans un milieu condensé de $1,5\ 10^{-10}$ s est d'abord thermalisé, puis il rencontre un e^- . Si les spins des deux particules sont opposés, l'annihilation a lieu dans l'état singlet et deux photons gamma de 511 kev sont émis en directions opposées . Si les spins des deux particules sont parallèles l'annihilation de l'état triplet conduit à trois photons γ . Cette annihilation par état triplet est environ 1100 fois moins probable que celle par état singlet . Dans 20% des cas environ, le positon passe par un état intermédiaire, le positonium $(e^+\ e^-)$ de durée de vie égale à $1,25\ 10^{-10}$s pour l'état singlet et à $1,4\ 10^{-7}$s pour l'état triplet . L'état triplet peut être mis en extinction pour la présence de No .

INTERET BIOLOGIQUE ET MEDICAL DES RADIONUCLEIDES PRODUITS PAR LE CYCLOTRON .

Notons tout d'abord les avantages :

- Ils possèdent pour la plupart une période inférieure à 24 heures .

- Ils sont formés avec une activité spécifique importante .

- La dose d'irradiation reçue par le malade est faible : pour une fixation thyroïdienne par exemple à l'iode radioactif, avec l'Iode 123 (période 13 H) la dose délivrée à la thyroïde est de 0,075 rads par μCi, alors que l'iode 131 (période 8 jours) délivre une dose de 18 rads par μCi.

- Etant donné la décroissance rapide, il est possible de répéter les examens à intervalles très courts dans le but de surveiller l'évolution d'un processus physiologique quelconque .

- Des techniques de double marquage peuvent être réalisées, avec l'emploi simultané d'un isotope à courte période et d'un isotope à longue période du même élément.

- Des quantités plus grandes de radioéléments peuvent être administrées au malade, sans exposer l'organisme à une irradiation excessive ce qui augmente le taux de comptage et la précision statistique .

- Le mode de désintégration β^+ se porte à l'analyse par coïncidence des deux photons γ d'annihilation, ce qui élimine le bruit de fond et permet d'obtenir une image plus nette de l'organe étudié .

- La souplesse d'utilisation permet d'adapter l'examen effectué et l'isotope utilisé . On admet que la période physique optimale est égale à 0,69 fois le temps qui s'écoule

entre l'administration du radioélément et la mesure de radioactivité (Ter Pogossian) . Que dire alors d'un volume érythrocytaire mesuré en 15 minutes environ avec des hématies marquées au Cr_{51} de période 27, 8 jours en exploration isotopique traditionnelle !

- Certains éléments à durée de vie très courte, très utilisés en biologie et en médecine, sont tributaires du cyclotron car il n'existe pas les mêmes éléments à période plus longue, ce sont par exemple l'^{15}O, le ^{13}V et le ^{18}F.

- Il faut savoir enfin que 290 nucléides (24%) ont une période comprise entre une heure et un jour .

- La possibilité de former des neutrons par la réaction d $(H^3n)\alpha$ avec une énergie de 14 Mev, et une section efficace de l'ordre de 10 barn pour une énergie en deuton de 1 Mev, le flux étant de l'ordre de 10^{12} particules par seconde et cm^2 a des applications qui sont la neutronthérapie et l'analyse par activation .

- Les désavantages des isotopes de cyclotron sont les suivants :

. Durée de vie trop courte pour le phénomène physiologique étudié .

. Impossibilité de marquer et de standardiser des molécules avec les isotopes de trop courte vie .

xxx

Pour cette étude nous envisagerons les éléments un par un en suivant la classification de Mendeleev. Pour chacun nous envisagerons la forme de production, le choix des réactions, les éléments parasites, les sections efficaces connues, les schémas de désintégration, puis nous passerons à la chimie de l'élément, à la génération de la cible appropriée, à la séparation de l'isotope envisagé et à la régénération de la cible non transformée, nous finirons chaque chapitre par un rapide tour d'horizon des applications Bio-Médicales .

MATERIEL TECHNIQUE

L'introduction des caméras (1) à scintillation (ANGER 1958, ANGER et ROSENTHAL 1959) dans le domaine médical s'est révélée d'un intérêt considérable (2) (3) .

Elles présentent de grands avantages par rapport aux appareils de balayage classiques pour la visualisation de la distribution d'un radioisotope dans le corps .

En effet :

- Elles offrent la possibilité de suivre différents processus dynamiques . Le transport des radioisotopes dans l'organisme peut être suivi et ce, même si la période physique du radioisotope et sa période biologique sont courtes.

- Leur sensibilité est nettement supérieure à celle d'un scanner (3 à 10 fois suivant l'énergie du rayonnement γ et le collimateur utilisé) .

- La durée de l'étude de la distribution radioisotopique est évidemment bien inférieure à celle qu'entraîne l'emploi de systèmes balayeurs .

La rapidité de l'examen est d'un grand intérêt pour le malade qui suivant l'ancien procédé devait rester parfois immobile pendant plus d'une heure .

- Compte-tenu de la rapidité de l'examen il est également possible d'obtenir des vues en projection obliques ou latérales, ce qui entraîne une amélioration du diagnostic .

Dès 1953 GORDON et coll. (4) soulignaient l'intérêt des émetteurs β^+ dans la localisation des tumeurs (5) . La résolution spatiale obtenue avec des rayonnements β^+ révèle une très nette supériorité par rapport aux mesures des rayonnements γ externes au moyen de détecteur classique, les problèmes de la diffusion des gammas et de la collimation, réduisant la qualité de la résolution de ces derniers systèmes .

Dans le cas des rayonnements β^+ la détection est effectuée au moyen d'un système à coïncidences (6) .

Les caméras à β^+ sont déjà utilisées cliniquement (7) (8) . Leur principe est identique à celui des caméras γ , mais elles possèdent un système de détection supplémentaire constitué par un circuit de coïncidences .

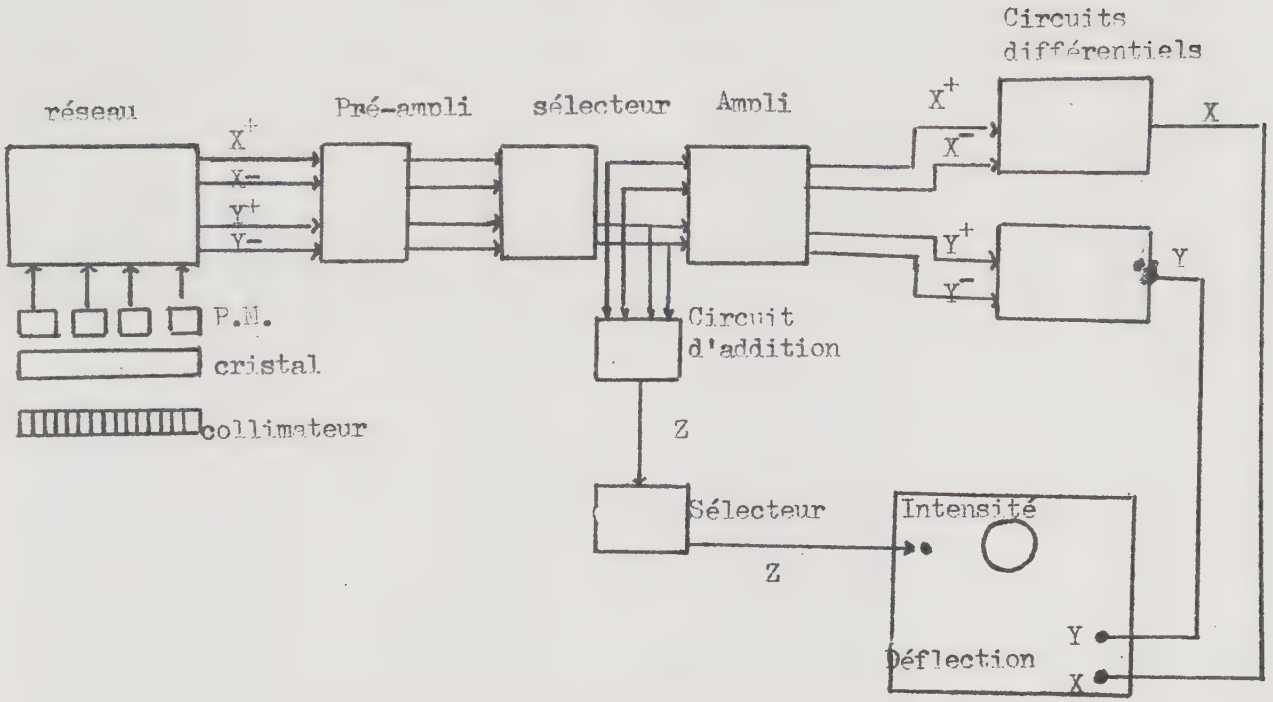
CAMERA γ

Elle est composée :

- d'un système de détection d'image
- d'un circuit d'analyse et de positionnement du signal
- d'un oscilloscope
- d'une caméra .

.....

PRINCIPE DE LA CAMERA GAMMA



A_/ LE SYSTEME DE DETECTION D'IMAGE

1°- Collimateur .

Il doit posséder une bonne résolution, et une bonne réponse en profondeur afin de permettre la visualisation des lésions profondes .

Il en existe de deux types :

- Pinhole :

ce collimateur possède un seul trou et fournit une image inversée du plan de scintillation . Sa sensibilité est évidemment supérieure à celle d'un collimateur multicanaux . Elle présente surtout de l'intérêt pour les sujets de petite taille . Dans le cas de la thyroïde, ANGER utilise un collimateur à 3 ouvertures qui fournit une vue centrale de la glande accompagnée de deux vues agrandies des lobes gauche et droit .

- Collimateur multitrous :

Il est composé d'une épaisse plaque de plomb percée d'un ou plusieurs milliers de trous parallèles . Ce système offre le meilleur compromis dans le cas d'un sujet de taille plus importante entre la sensibilité et la résolution .

2°- Cristal .

Les γ collimatés interagissent avec un cristal détecteur . Ce dernier doit posséder une efficacité suffisante pour permettre le comptage de faibles doses .

On utilise en général un cristal INa (TL 10%) 11" 1/2 de diamètre, 1/2" d'épaisseur . Le principal ennui réside dans les limitations imposées à l'épaisseur du cristal et donc à l'énergie du γ détecté . En effet lorsque

augmente l'épaisseur du cristal, l'erreur de localisation du point d'interaction γ- électrons augmente et la résolution spatiale diminue .

D'autre part, des effets de bord se produisent en entraînent une perte d'informations à la surface périphérique, ceux-ci limitent à 9" ou 10" le diamètre utile du cristal de 11" 1/2 de diamètre cité plus haut .

3°- Photomultiplicateur .

L'efficacité du système de détection diminue très vite au-delà de 300 Kev :

- 21 % pour I^{131}
- 34 % pour Hg^{203}

Pour assurer une bonne récupération de la lumière du cristal, un très bon comptage optique doit exister entre cristal et PM. L'épaisseur du guide de lumière constitue un paramètre important qui intervient dans la recherche de linéarité de bonne résolution spatiale du système .

Les signaux qui déterminent la localisation de chaque scintillation proviennent de l'analyse de tous les signaux issus des P.M. visant le cristal .

Pour que soient obtenues les conditions optima de fonctionnement du système c'est-à-dire :

- L'uniformité de la réponse régionale ,
- La linéarité de l'image ,
- La bonne résolution spatiale .

Divers paramètres doivent être étudiés . Ils concernent :

- La taille et l'arrangement spatial des P.M.
- Le gain relatif des différents tubes (K)
- Les fractions (Fi, gi) du signal Si utilisées pour positionner le signal - X , Y .

Les phototubes étant circulaires et coplanaires il est démontré mathématiquement (9) que le meilleur arrangement consiste à placer les tubes, de façon la plus groupée possible et dans un système hexagonal . Leur diamètre respectif peut alors être calculé . Ainsi, dans le cas d'un cristal de diamètre axial à 11" il est souhaitable d'utiliser un groupement de 19 P.M. de 3" de diamètre .

B_/ CIRCUIT D'ANALYSE ET DE POSITIONNEMENT DU SIGNAL .

Les impulsions issues du P.M. traversent un réseau capacitif qui fournit 3 données sous forme de signal.

1- X correspond à la coordonnée de position abscisse .

2- Y correspond à la coordonnée de position ordonnée .

3- Z est proportionnel à l'intensité de brillance de la scintillation . Il est provoqué par l'absorption totale du pic photo-électrique .

Le signal Z est envoyé sur un analyseur d'amplitude .

Ainsi lorsqu'une scintillation se produit dans le cristal si le signal Z correspondant possède une hauteur suffisante pour franchir le sélecteur, il permet la visualisation des signaux X et Y associés . D'où la production d'un point image sur l'oscilloscope .

Les gains des P.M. sont déterminés de manière à ce que la hauteur du signal Z soit indépendante de la localisation spatiale de la scintillation (X, Y), Z sera donc centré sur la largeur de la fenêtre du sélecteur, et ce, indépendamment des coordonnées de la scintillation afin d'assurer un transfert régional uniforme . Le seuil Zr est suffisamment haut pour exclure tous les évènements Compton .

C/ OSCILLOSCOPE .

Après passage dans les compartiments électroniques usuels de préamplification, de sélecteur d'amplitude et d'amplification puis dans un circuit différentiel associé à un circuit de rapport , les signaux de détection X Y et d'intensité Z sont envoyés sur un oscilloscope .

La sélection effectuée sur les signaux Z permet d'éliminer les scintillations dont le degré de brillance est trop faible et d'éliminer ainsi l'image des γ diffusés .

D/ ENREGISTREMENT DE L'IMAGE .

Puisque les scintillations apparaissent sur l'oscilloscope, il suffit d'enregistrer ces flashs durant un temps déterminé pour obtenir une image de l'organe étudié. Le contraste doit être suffisant pour différencier les taux de comptages entre tissus normaux et tumeurs .

La caméra polaroïd placée face à l'oreille intègre l'information fournie sur un film .

Un équipement auxiliaire peut permettre d'obtenir des résultats numériques se rapportant à une portion de l'image . Toutes les informations étant enregistrées sur bande magnétique durant l'examen, il est possible de sélectionner une surface déterminée de l'organe examiné et d'obtenir automatiquement la courbe de comptage en fonction du temps dans la région étudiée .

RAYONNEMENT β^+ .

Le rayonnement $^+$ émis par le noyau instable perd son énergie par une série d'interactions dans la matière . Avant d'atteindre l'énergie thermique et compte-tenu de son énergie E il possède une probabilité déterminée

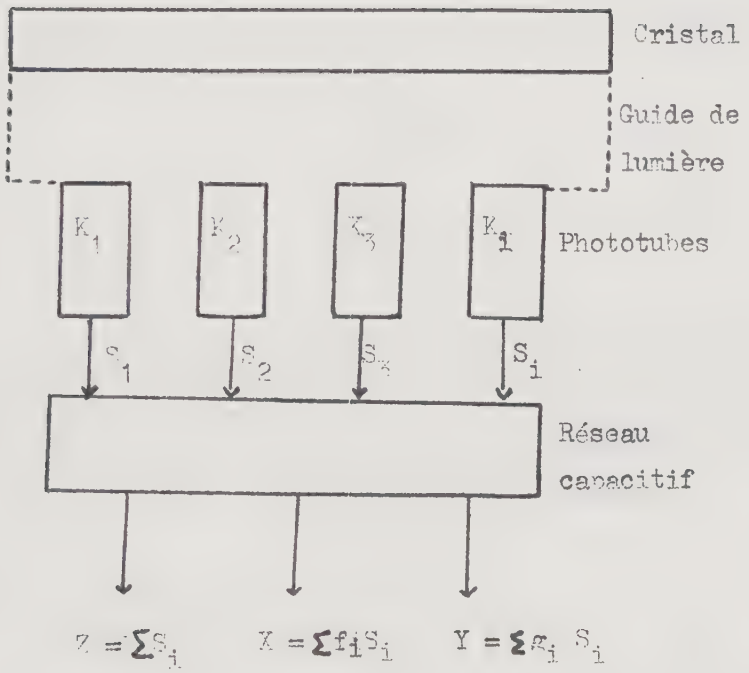


Schéma de principe du système détecteur d'image

(établie à partir de la formule de Bethe) de subir une réaction d'annihilation .

$$P = \pi \gamma_o^2 \frac{1}{1+\beta} \left[\frac{\beta^2 + 4\beta + 1}{\beta^2 - 1} \log (\beta + \sqrt{\beta^2 - 1}) \frac{3 - \beta}{\beta^2 - 1} \right]$$

$\beta = E/m_o e^2$ γ_o = rayon électronique

La majorité des β^+ sont rapidement thermalisés (quelques nanosecondes) et se combinent alors avec un électron orbital pour donner naissance à deux rayons γ de 511 kev émis à 180° . Une légère erreur sur cet angle d'émission peut provenir du mouvement thermique du β^+ annihilé, mais en fait, il est possible de la négliger .

CAMERA A SCINTILLATION β^+

Afin de détecter les 2 γ émis lors de l'annihilation du β^+ il faut utiliser un circuit de coïncidence .

Ce système peut rendre inutile l'emploi de collimateur puisque seules sont enregistrées les impulsions qui arrivent simultanément sur les deux voies .

Le sujet est donc placé aussi près que possible du cristal détecteur . Un second système de détection est placé sous le patient . Le schéma de principe de l'appareil est représenté sur la figure (2) . Le système de détection principal est identique à celui déjà mentionné pour la caméra γ .

Le système de détection en coïncidence ou détecteur focal est constitué par un cristal de 9X 1 1/2" vu par 17 P. M.

Dans ces conditions il existe un plan dit de "meilleure localisation" γ et situé entre les deux détecteurs .

Lorsqu'un rayonnement γ est détecté par le compteur central du détecteur focal, la scintillation en coïncidence dans le détecteur principal apparaît sur l'oscilloscope sans changer de coordonnées spatiales . Cependant lorsqu'un évènement γ est détecté par un des autres compteurs un signal de correction est envoyé du système de détection focal vers le circuit d'analyse afin de changer la position du flash sur l'oscilloscope . Les caractéristiques de ce signal de correction sont telles qu'un point situé sous le détecteur principal apparaît sous forme ponctuelle à l'oscilloscope même s'il est vu à une place différente par les autres compteurs .

La correction étant seulement valable dans un plan, ce plan est celui de meilleure localisation .

Sa position peut être déplacée électroniquement au moyen d'un atténuateur variable . Cependant des tumeurs situées à proximité immédiate de ce plan peuvent être détectées .

La principale cause d'erreur dans ce système de détection est constituée par le comptage des coïncidences fortuites .

En effet bien que le temps d'ouverture du circuit de coïncidence soit très faible, certains γ qui accompagnent l'émission β^+ peuvent déclencher de fausses coïncidences .

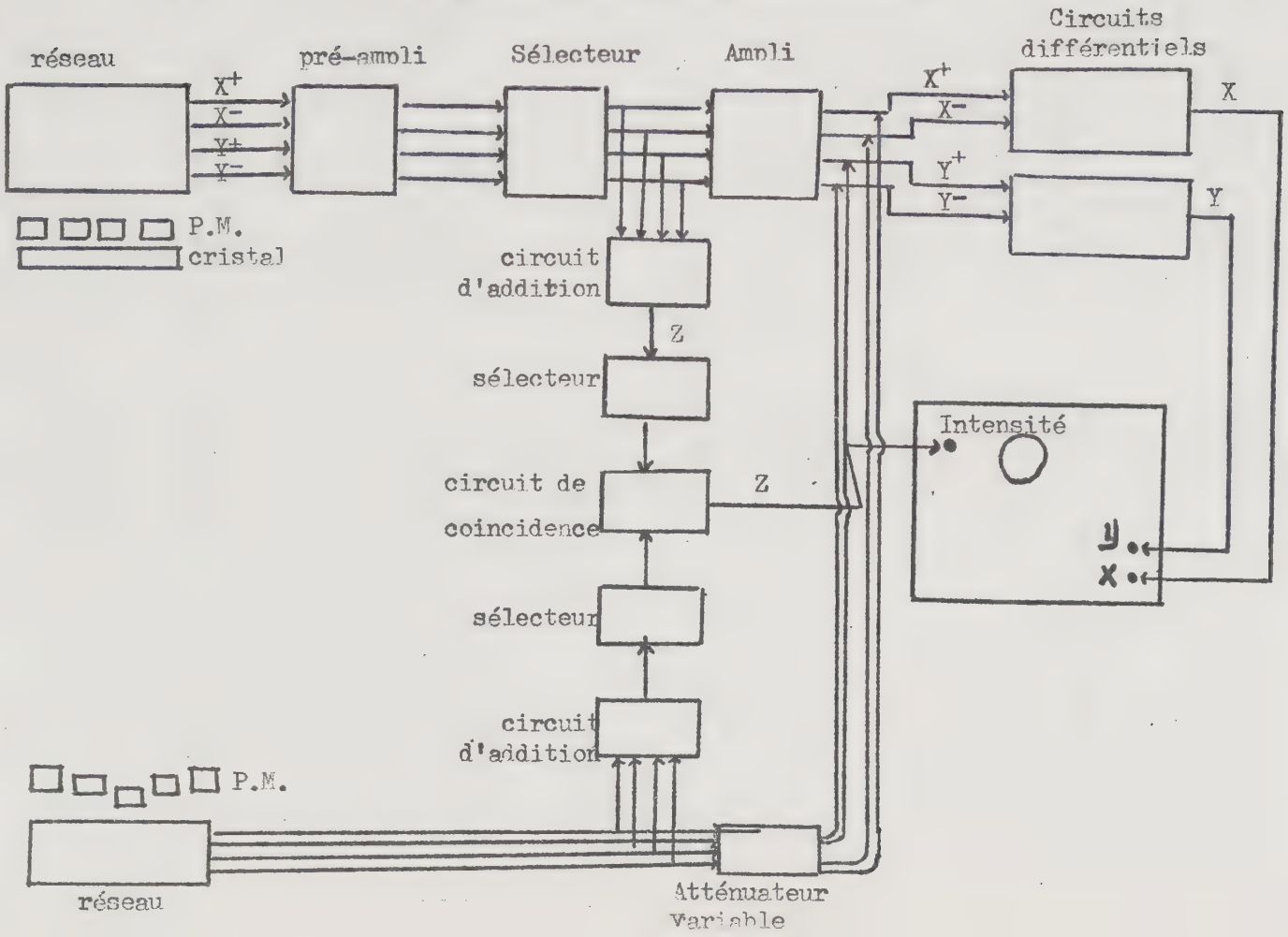
Les divers taux de comptage peuvent être calculés mathématiquement .

Supposons un point source d'activité No placé entre les deux compteurs sur l'axe les joignant .

Il émet une fraction :

$$\begin{cases} n_i \text{ de } \beta^- \\ p_i \text{ de } \beta^+ \\ k_i \text{ de capture k} \end{cases}$$

PRINCIPE DE LA CAMERA A POSITRONS



Qi représente le nombre de γ accompagnant chacun des processus .

N_γ est le taux de comptage γ sur une voie .

$N_{\gamma\gamma}{}^R$ taux de coïncidences fortuites nées au temps de résolution T .

$N_{\gamma\gamma}{}^G$ taux de coïncidences fortuites nées aux émissions γ simultanées .

$N_{\gamma\gamma}{}^T$ taux de coïncidences réelles .

$$N_{\gamma\gamma}{}^T = \varepsilon N_\gamma \frac{K_{\gamma\gamma}}{K_\gamma}$$

$$N_{\gamma\gamma}{}^R = \frac{2}{60} Z N^2{}_\gamma$$

$$N_{\gamma\gamma}{}^G = g \varepsilon N_6 \frac{K_{\gamma\gamma}{}^G}{K_\gamma}$$

Les paramètres K sont définis en fonction des paramètres Q_i N_i P_i K_i de l'émission nucléaire . Ainsi les taux de comptage dépendent de l'efficacité de comptage ε du détecteur ainsi que du paramètre Q qui représente la fraction de surface vue par un détecteur . $N_{\gamma\gamma}{}^R$ varie comme N_o^2 alors que $N_{\gamma\gamma}{}^T$ varie comme No . Donc si l'on augmente l'activité de la source la résolution diminue .

Le faible temps de résolution du circuit de coïncidence ainsi que l'étroitesse des fenêtres du détecteur tendent à réduire le taux de coïncidences fortuites .

Il est possible de soustraire électroniquement ce taux de coïncidences fortuites du taux de coïncidences réelles afin d'améliorer les résultats . Il suffit de déterminer les unités de coïncidences de façon à ce qu'elles

enregistrent simultanément et indépendamment les deux taux de coïncidence . Le taux de coïncidences fortuites est déterminé en introduisant un léger retard dans une des voies .

Les signaux de sortie peuvent passer à travers un circuit "cathode follower" connecté de façon à soustraire les signaux . Le signal de sortie est alors proportionnel au taux de comptage réel .

R E F E R E N C E S

1 - ANGER, H. O.,
Rev. Sci. Instr. 29, 27, 1958.

2 - ANGER, VAN DYKE, GOTTS CHALK, YANO, SCHAER,
Nucleonics 1965, 23, n° 1, 57.

3 - JACKSON, BLOSSER,
J. Nuclear Medecine 1969, 10, N° 7, 501.

4 - GORDON, BROWNELL, SWEET,
Nucleonics 1953, 11, n° 11, 40.

5 - ANGER, H. O., GOTTSCHALK, A.,
J. Nucl. Med. 1963, 4, n° 4, 326.

6 - ANGER, H. O.,
Nucleonics 21, n° 10 (1963), 56.

7 - SWEET, MEALEY ARONOW, BROW NELL,
Clin. Neuro Surg. 1961, 7, 159-197.

8 - OJEMANN, ARONOW, SWEET,
Arch. Neurol. Chicago 1964, 10, 218-228.

9 - BAKER, SCRIMGER,
Phys. Med. Biol. 1967, 12, n° 1, 51-63.

PROCEDES GENERAUX UTILISES EN VUE DES SEPARATIONS RADIOCHIMIQUES

1°- La cible

Le choix de la cible est une question de rendement et de prix . Avec une cible enrichie, on aura un radionucléide d'une grande pureté mais le prix de revient de l'élément produit est élevé . Cependant, la possibilité de recycler la cible abaisse ce prix de revient . D'un point de vue uniquement financier, il appartient de savoir si les difficultés rencontrées pour obtenir une grande quantité du matériau cible et si le taux d'impuretés introduites durant la préparation de la cible, son bombardement et la séparation chimique menée pour en extraire le nucléide désiré engagent l'utilisateur à se servir d'une cible enrichie . Sur deux exemples, nous savons que la récupération de la cible se fait à un taux supérieur à 95% et dans de bonnes conditions .

La formation d'Iode 125 et d'Iode 130 nécessite l'emploi de Te 125 et Te 130. De la poudre à l'état de TcO_2 est placée dans une capsule en aluminium sous irradiation . Une fois celle-ci accomplie, l'isotope cible Te est séparé de I . Te est repris par Na OH, puis, après avoir été remis à neutralité, Te est précipité par Hydrazine et SO_2 (rendement du recyclage 99%) .

Une cible fine de ^{54}Cr est déposée électrochimiquement ; après irradiation et séparation de l'élément produit Mn 54, la solution est concentrée à chaud avec $HCl\ O_4$. Après refroidissement $Cr_2\ O_3$ cristallise, on le redissout dans de l'eau puis le cristallise de nouveau. Après lavage par HNO_3 , le chrome 54 est placé dans le bain d'une cellule électrochimique en plastique . En raison d'une volatilisation appréciable pendant le bombardement et des pertes occasionnées par les séparations chimiques, le rendement de la régénération de la cible n'est que de 95 % .

- La forme chimique et physique de la cible a une grande importance pour la suite des opérations . En effet, un matériau sous forme de sel soluble dans l'eau ou autre solvant facile à travailler ou de poudre très fine (Métal) est à souhaiter .

- Dans les expériences avec recul, l'isotope cible reçoit de la part de la particule incidente, une énergie cinétique suffisante pour l'arracher à son environnement , il accepte en son sein la particule, en éjecte une autre et se déplace alors du matériau cible sur une plaque située immédiatement derrière. Pour des raisons évidentes , la feuille cible doit être très fine .

- La quantité de matériau cible influence la vitesse de la séparation, on a intérêt à travailler sur une quantité minimum .

2°- Transfert rapide de l'échantillon après irradiation .

Le temps séparant la fin de l'irradiation du début de la séparation doit être aussi court que possible car nous avons affaire à des isotopes de vie courte .

Le procédé le plus rapide et le moins dangereux pour l'utilisateur employé dans les centres de cyclotron est pneumatique . Dans le cyclotron, à l'extérieur de

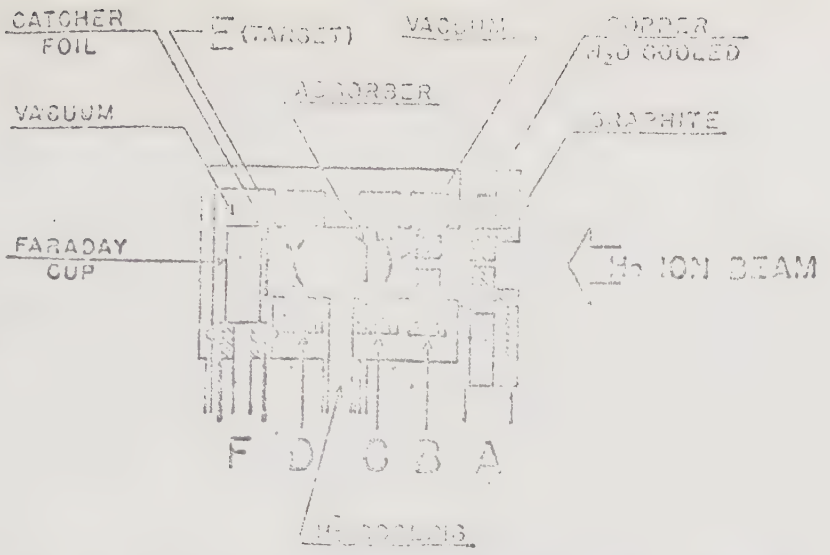


Fig. 1. Schéma d'un dispositif cible d'un cyclotron

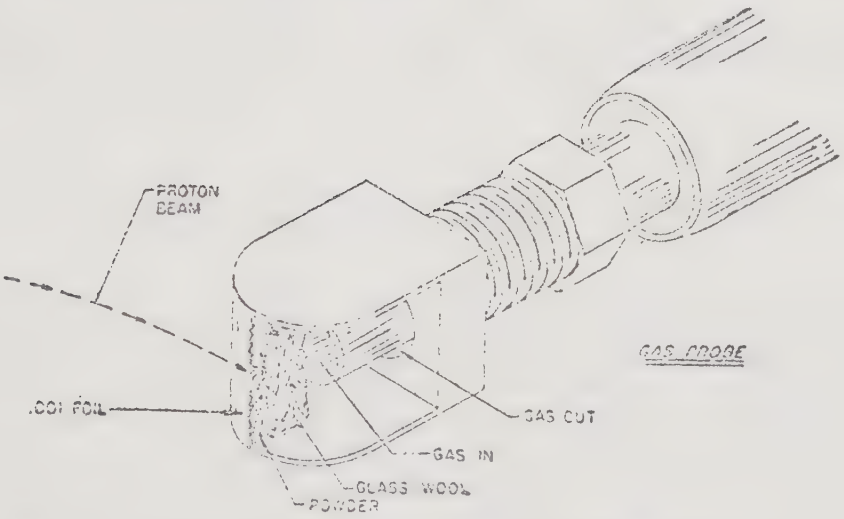


Fig. 2. Dispositif d'extraction d'un gaz à partir d'une poudre

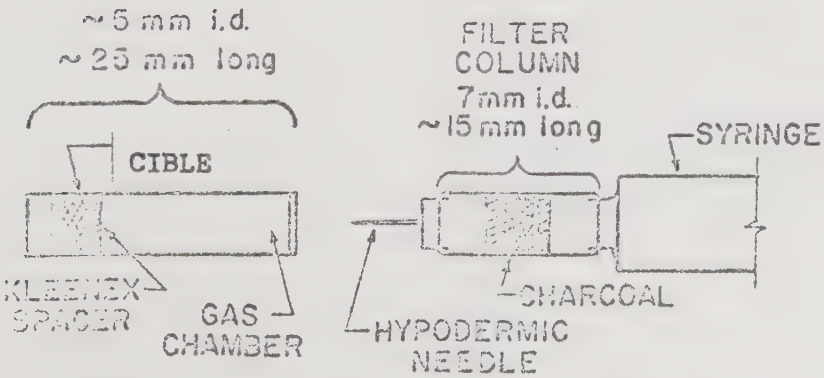


Fig. 3. Dispositif de préparation d'un gaz par diffusion

la chambre à vide, il y a une petite chambre, qui peut d'ailleurs servir pour les irradiations externes, qui possède sa propre pompe à vide . Elle reçoit , côté extérieur, un tube en polyéthylène par une porte en aluminium . Ce tube en poléthylène rejoint le mur le plus proche, qu'il traverse, pour gagner le laboratoire de chimie . On place la cible dans un "Lapin" qui, poussé par l'air comprimé , l'envoit dans la première chambre .

La fenêtre en aluminium se ferme, le vide est fait, si l'on désire passer en faisceau interne un système mécanique ouvre la fenêtre de séparation chambre externe, chambre interne, et pousse l'échantillon au sein de cette dernière . Après irradiation, le "lapin" , replacé dans la chambre extérieure, est remis sous pression atmosphérique, et le pneumatique le fait revenir dans le laboratoire de chimie .

3°- Le bombardement des particules au cyclotron .

Nous donnons un exemple de l'ensemble cible (fig. 1). Les particules α sont collimatées par une plaque en cuivre refroidie par eau et une plaque de graphite (A). Un second collimateur règle très exactement la dimension du faisceau arrivant sur la cible (B). Un support (C) en acier inoxydable place une plaque en duralumin (0,04 cm d'épaisseur), qui permet de séparer la chambre cible de la chambre du cyclotron . Un autre support D porte la cible derrière laquelle est placé un système de refroidissement et un cylindre de Faraday (F) .

4°- Les modes de séparation.

a) Atomes en recul nous en donnons un exemple. Le Mo 90 donne par désintégration β^+, le Nb 90 m de période 24 secondes . Ce dernier, par recul, est séparé de son parent et analysé .

b) Distillation .

- Elle se produit quelquefois pendant l'irradiation, c'est le cas des gaz ^{10}C et ^{11}C produits à partir de ^{10}B (p n) et ^{10}B (d n) qui sont solides (boron ou brofluorure de calcium). De même pour ^{14}N (p n) ^{14}O (72 s), le gaz oxygène est produit à partir de Thiocyanate de potassium (fig. 2) .

- La chromatographie en phase gazeuse peut être citée comme un exemple intéressant de séparation d'un gaz radioactif . Ainsi, pour l'argon, le krypton et le xenon , la cible placée dans un tube en polyéthylène est soumis à irradiation, le gaz traverse un bouchon de charbon actif et va se collecter dans une chambre vide au départ (fig. 3).

- Les gaz émanants radioactifs sous de grosses irradiations peuvent être collectés .

- La volatilisation et la distillation,ne se font pas,quant à elles, dans le moment même de la réaction mais après. Avec un appareil à distillation à basse température et sous vide on sépare ^{73}As (400°C) d'une cible en germanium (959°C) de même ^{198}Hg (t° évap: 400° C) de l'or (t° fus : 1063°C) ou l'iode 131 (t° évap. 400°C) du tellurium (t° fus. : 452°C) et enfin, le ^{63}Zn (t° évap. : 343°C) du Cuivre (t° fus. : 1083°C) (appareil fig. 4) . Le nucléide évaporé est reçu sur un film accepteur ou un liquide .

Avec un appareil à chauffage par bombardement électronique on pourra séparer à chaud Ag du palladium ou l'or du platine (fig. 5) .

c) Extraction par solvant .

L'extraction sélective d'un radionucléide sous forme non polaire ou sous forme de complexe par un solvant organique non nuisible sera souvent employée par la suite .

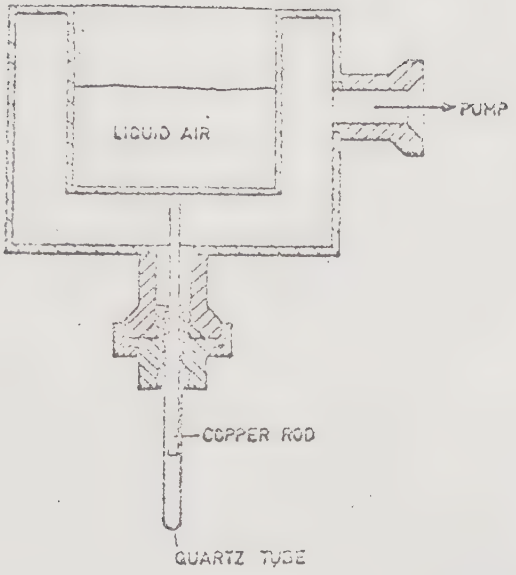


Fig. 4. Appareil de séparation à basse température

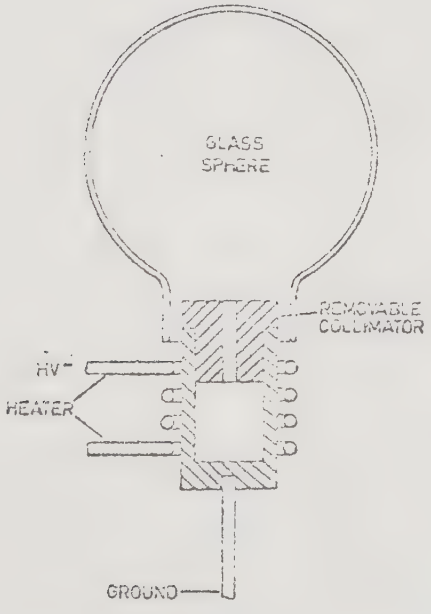


Fig. 5. Appareil comprenant un creuset et un vase de récupération (séparation poudre-gaz)

d'après PARKER et GRUNDITZ

Les agents d'extraction les plus utilisés sont:

- Le tributylphosphate (T B P)
- Le Cupferron
- La thenoylfluoroacétone (T T A)
- La Diphényl thiocarbazone (Dithizone)
- La 8-hydroxyquinoléïne (Oxine)

d) Précipitation .

En règle générale, la précipitation est employée au premier stade et au dernier du procédé d'extraction utilisé . Les éléments interférants dans la précipitation doivent nous conduire à choisir un réactif précipitant le plus sélectif possible . La technique de coprécipitation est très utilisée dans ce type de séparation .

e) Echange d'ions .

Une technique utilisant une séparation sélective d'une colonne échangeuse d'ions, est bien souvent le procédé le plus efficace et le plus sûr de séparer deux isotopes . Le système générateur délivrant un isotope fils à vie très courte à partir d'un parent de 1/2 vie plus longue a été largement éprouvé sur le marché, or il utilise une séparation sur colonne .

f) Echange isotopique .

L'échange entre un ion argent provenant d'un chlorure d'argent radioactif précipité et d'un nitrate d'argent en solution, se fait rapidement .

g) Méthodes électro-chimiques .

- La méthode par migration électrique se fait sur papier humidifié dans un tampon électrolyte et placé entre deux électrodes de platine . En choisissant des agents complexants et le pH , on arrive à effectuer de bonnes séparations (Nb- Mn- As- Cu) .

- La méthode polarographique permet la détection d'isotopes filles de très courte vie . L'isotope radioactif est réduit à l'état d'oxydation zéro et le métal résultant forme un amalgame avec la goutte de mercure . Celle-ci tombe dans une solution de tétrachlorure de carbone . La mesure est donc polarographique .

- La méthode par électrophorèse décrite par SCHUMACHER effectue la séparation Sr - Y - Cs.

BERYLLIUM

Elément stable $^{9}_{4}Be$

PHYSIQUE .

Des éléments pouvant être obtenus au cyclotron, le ^{8}Be est très instable, se séparant en 2 particules en un temps inférieur à 10^{-15} seconde .

Le ^{7}Be est l'isotope le plus intéressant . Sa période est de 54 jours, sa désintégration mène, par capture électronique, au ^{7}Li . Mais environ 12% de la décroissance passe par un état excité intermédiaire du ^{7}Li à 477 Kev . Seul le γ de 477 Kev de la désexcitation de ce niveau vers le niveau fondamental est détectable .

CHIMIE .

Quelques milligrammes d'un entraîneur de l'isotope sont souvent ajoutés à l'échantillon pour faciliter les séparations et pour extraire l'élément recherché . Le pourcentage d'entraîneur accompagnant le ^{7}Be qui nous intéresse, peut être assez important sans conduire à une grosse diminution dans le rendement de comptage, alors que pour le ^{10}Be, la chose s'avère impossible . (émetteur β^- pur) .

La séparation chimique de cet élément présente pour le manipulateur deux dangers importants : d'une part, les radiations, bien sûr, mais aussi la toxicité

propre du radioélément . Il faudra éviter à tout prix d'ingérer ce radionucléïde et se préserver de l'inhaler, car il est très volatile .

Le Béryllium est le plus léger élément du groupe II. Sa valence habituelle est de +2 . La règle veut que le premier membre d'un groupe montre des propriétés chimiques très semblables au second membre du groupe le plus proche situé au-dessus . En effet, le Béryllium ressemble chimiquement parlant à l'Aluminium . Le Béryllium est très électropositif, il ne possède qu'un seul degré d'oxydation, et ces deux qualités font que l'échange entre entraîneur et traceur est possible. Le Béryllium a tendance à capter des molécules d'eau et à former des agrégats colloïdaux au-dessus de pH 5, il faudra donc faire les manipulations dans une solution acide .

LES IONS COMPLEXES DU BERYLLIUM.

L'élément Béryllium grâce à sa charge doublement positive, peut accepter 4 molécules d'eau par atome, il se montre aussi amphotère .

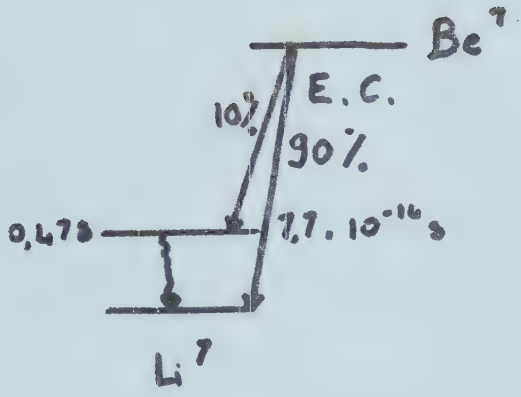
L'oxyde de Béryllium dissout très bien un sel de Béryllium dans l'eau . En effet, Be O remplace H_2O et forme l'ion complexe : $Be\,(OBe)_4^{++}$.

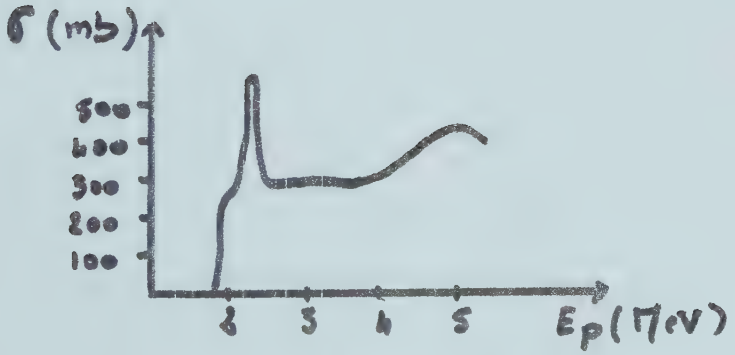
Le complexe avec l'acide oxalique ($C_2O_4^{--}$) possède une propriété remarquable : c'est le seul oxalate à être soluble dans l'eau . Un excès d'ions F^- forme l'anion complexe BeF_4^{--} qui précipite en présence de $BaCl_2$; BeF_4Na2 est soluble .

Le complexe BeF_4^{--} peut être détruit avec un excès de H_3BO_3 (2) . Be^{++} est soluble dans une solution de pH 8,5 -9 avec 10% de $(NH_4)_2CO_3$ par formation d'un complexe anion carbonate.

Cette propriété peut être utilisée pour séparer l'élément du cuivre et du nickel (3) .

La formation de BeH_2PO_4 peut être utilisée dans les séparations avec échange de cations (1).


Be⁷
E.C.
10%
90%
0,478
7,7 . 10⁻¹⁴ s
Li⁷


σ (mb)
500
400
300
200
100
3
5
4
5
Ep (MeV)

$Li^7(p,n)Be^7$

LES CHELATES DU BERYLLIUM .

Ils sont de deux catégories, soit les neutres, soit les chargés négativement . Les neutres sont obtenus à partir de produits hydroxy cétonique, de β ceto énols ou de β ceto esters mais aussi par des hydroxyquinones . Le chelate obtenu avec ces éléments organiques peut servir à une détermination calorimétrique de l'élément .

L'acide Ethylène Diamine Acetique (EDTA) forme, avec Be^{++} un chelate très solide (log Ki : 9, 8).

Le deuxième agent chelatant fort est l'acétyl acétone (log Ki = 8, 2 et log K_2 = 7, 7). Le produit de la réaction de chelation donne $Be\ (C_5\ H_7\ O_2)_2$ soluble dans les solvants organiques (4, 9) .

Un troisième agent de chélation qui agit lentement mais donne un composé qui se détruit difficilement, est le TTA ou Thenoyl Trifluoro Acétone (5, 10) .

L'acide acétique, enfin, complète la tétrade des agents chélateurs, il forme $Be_4\ O\ (O\ CO\ R)_6$. Soluble en solvant organique, il est volatile à 330°C (4, 11).

Le second groupe des agents chélateurs du Be possède une charge négative . Les agents sont l'oxalate, le malonate, le citrate, le salicylate . On peut extraire le Be^{++} de son complexe avec l'acétyl acétone par l'oxalate (4) .

LES COMPOSES SOLUBLES DU BERYLLIUM .

$Be\ (OH)_2$ s'hydrolyse pour former des ions tels que $(Be\ (OH)-)^+$ et des colloïdes tels que : $(Be\ O)_x Be^{++}$.

Les sels d'acides faibles ($HCN\ H_2S\ H_2\ CO_3$) sont complètement hydrolysés en phase aqueuse . Il est très important de savoir qu'au-dessus de pH 5, le béryllium s'absorbe sur les parois de la verrerie et des tubes en polyéthylène utilisés pour sa chimie . Les sels d'acides forts (HNO_3 HCL, $HCLO_4$, $H_2\ SO_4$) sont solubles dans l'eau .

En ajoutant Na OH à une solution de Be^{++} on a un précipité $Be(OH)_2$ qui se redissout dans un excès de base : cette solubilité est d'ailleurs instable car en faisant bouillir la solution, celle-ci reprécipite en $Be(OH)_2$.

LES COMPOSES INSOLUBLES DU BERYLLIUM .

Le meilleur agent précipitant de Be^{++} est NH_4 OH , ce précipité apparaît à partir de pH 5 (8). Cette solution alcaline bouillie donne un précipité dense et déshydraté de $Be(OH)_2$.

A P H 5, 5, $(NH_4)_2$ H PO_4 donne un précipité avec Be^{++} de NH_4 Be PO_4 .

LE BERYLLIUM ET LES RESINES .

La facilité que possède Be^{++} de se faire chélater permet d'utiliser soit des résines échangeuses de cations, soit des résines échangeuses d'anions (12, 13, 14) .

La séparation la plus simple consiste à utiliser une colonne Dowex 50 (1, 1 x 8 cm, T 60°C) échangeuse de cation en utilisant comme éluant de l'acide chlorhydrique 1, 5 M.

On peut utiliser, dans ce domaine, des résines HR, NH_4 R Na R avec, comme éluants : HCl, l'acide oxalique , l'EDTA ou l'acétylacétone (1, 3, 6, 8, 13, 15, 16) .

Les résines à échange d'anion sont du type RC_2O_4 ou RCl avec, comme éluant, l'acide oxalique , HCl, Li Cl (5, 8, 17, 18) .

Ces dernières utilisent le fait qu'en milieu HCl fort, le complexe formé entre Be^{++} et les chlorures, n'est pas assez fort pour être absorbé par une résine Dowex 1 (19) .

PREPARATION D'UN ENTRAINEUR BERYLLIUM .

On dissout 10, 62 mg de Be SO_4, 4 H_2O laissé à l'étuve pendant 24 H à 105°C dans 500 ml d'eau . Ceci donne une solution contenant 1, 082 mg Be/ml (équivalant à 3 mg de Be O/ml) .

LES SEPARATIONS .

Le ^{7}Be est formé après irradiation de cibles du Cu, Ag, Au par des particules de haute énergie (réactions parasites de spolliation de :

Cu^{63} (α n) Ga^{66}	Cu^{65} (p, pn) Cu^{64}
Cu^{65} (α n) Ga^{68}	Cu^{63} (d p) Cu^{64}
Cu^{65} (C^{12} 2n) Br^{75}	Cu^{63} (p 2n) Zn^{62}
Au^{197} (p 2n) Hg^{195}	Cu^{63} (d 2n) Zn^{62}

1°- Séparation de BAKER, FRIEDLANDER, HUDIS . Phys. Rev. 112, 1319 (1958) .

- On dissout la cible dans un acide fort et on ajoute l'entraîneur (environ 15mg), un excès de NH_4 OH précipite Be $(OH)_2$ après centrifugation, on garde le surnageant .

- On dissout Be $(OH)_2$ dans 10 ml de HCl concentré. On passe la solution au travers d'une colonne Dowex 1x10 et on élue par 5 ml d'HCl concentré .

- On reprécipite $Be(OH)_2$ avec un excès de NH_4OH, de même après centrifugation on enlève le surnageant On lave le précipité à l'eau .
- On redissout ce précipité par du HCl concentré. On ajoute 3 mg de Fe III comme entraîneur (10mg Fe/ml avec $FeCl_3$, $6H_2O$ dans de l'acide chlorhydrique dilué) dans 15 ml et on chauffe au bain-marie. On ajoute 10 ml de Na OH 8N et $Fe(OH)_3$ précipite . On centrifuge et on garde le surnageant .
- On acidifie la solution avec HCl, puis avec un excès de NH_4OH on reforme $Be(OH)_2$.
- Le précipité est dissous dans 3ml d'acide acétique froid et on dilue cette solution avec 15ml d'eau. On ajoute 1ml d'EDTA à 10% et on ajuste le pH à 5 avec NH_4OH .
- On ajoute 2ml d'acétylacétone, on agite la solution violemment pendant une minute . On ajoute 7 ml de benzène, le Be complexé passe en solution benzénique après une agitation vigoureuse (ceci est fait une deuxième fois) .
- On extrait le Béryllium de la solution précédente par 10 ml de HCl 6N par deux fois .
- On évapore la solution, mais pas jusqu'à siccité complète (le béryllium 7 est volatile) puis on redissout le résidu par 5ml de HNO_3 concentré et on évapore de nouveau .
- Après avoir remis le résidu en suspension dans 12 ml de HNO_3 concentré et 10ml d'eau, on ajoute NH_4OH en excès pour précipiter $Be(OH)_2$. Après filtration sur papier Whatman n°42 on chauffe le précipité avec une lampe à IR .

2°- Séparation du Béryllium par BALL, BOUCHARD, FAIRHALL, MITRA (non publié).

De nombreux éléments cibles peuvent être la source de ^7Be qui se présente alors comme un contaminant.

- Sous l'impulsion des particules α bombardant la cible des réactions de spolliation se produisent et le ^{7}Be est éjecté de la cible . On peut le récupérer dans ce cas si on a pris soin de mettre la cible en sandwich entre deux feuilles d'Ag.
- On dissout la cible et ses feuilles d'argent par du HNO_3 concentré . On évapore les 3/4 de la solution et on ajoute du Be entraîneur.
- On dilue cette solution avec 20ml d'eau et on fait passer un courant d'H_2 S jusqu'à ce que les sulfites précipités soient bien formés. Après centrifugation, on garde le surnageant .
- On ajoute NH_4OH concentré ce qui précipite Be $(OH)_2$ et certains sulfites après centrifugation, on garde le précipité .
- On ajoute Na OH 6N (1ml) pour dissoudre Be $(OH)_2$ du précipité après dilution à 20ml on centrifuge et on garde le surnageant .
- A ce surnageant, on ajoute 3 à 4 gouttes de solution Fe III entraîneur à 10 mg/ml, on écarte le précipité.
- On ajoute une goutte d'indicateur de rouge de méthyle et on acidifie la solution, puis on ajoute NH_4 OH pour voir l'indicateur virer au jaune . On garde le précipité de Be $(OH)_2$.
- On dissout ce précipité dans du HCl concentré. Puis on ajoute 20ml d'eau et 2ml d'EDTA en solution saturée . On précipite le Be par NH_4 OH, on garde ce précipité (on fait la manipulation 3 fois) .
- On redissout ce précipité dans un minimum en volume de HCl concentré . On dilue avec de l'eau q s p 20 ml, on ajoute 30 gouttes de HF, on chauffe la solution et on ajoute lentement 5 ml de solution saturée de Ba $(NO_3)_2$, il se forme un précipité de Ba Be F_4. On garde le précipité après centrifugation .
- On effectue ensuite une filtration sur Millipore de la suspension de Ba Be F_4 dans de l'eau distillée. On lavera ensuite le précipité de Ba Be F_4 avec de l'eau distillée. On peut remettre le précipité en suspension dans de l'acide borique .

Séparation de RUSSEL et BEAUCHAMP Be/Li (Oak Ridge National Laboratory) .

Réactions utilisées ^{7}Li (p n) ^{7}Be
^{7}Li (d 2n) ^{7}Be

Aucune réaction parasite .

Le ^{7}Be est entraîné par $Fe(OH)_3$, ensuite le Fe III est écarté par une résine échangeuse d'ion .

Le temps de la manipulation est de 4 heures . Le rendement est de 98% .

- Le Lithium à l'état de métal (10g) est dégagé de son support en cuivre avec HCl 0,02 N .
- Après filtration on ajoute 30mg de Fe III comme entraîneur et la solution est mise en milieu légèrement ammoniacal .
- Après une heure d'attente, le $Fe(OH)_3$ est séparé par filtration sur papier filtre Whatman n°42 .
- Le ^{7}Be est retenu quantitativement par le précipité
- Celui-ci, dissous dans un minimum de HCl, est reprécipité dans NH_4OH .
- Après une attente d'une heure, le précipité est séparé par centrifugation et lavé par deux fois avec de l'eau .
- On redissout dans 5 ml de HCl 12 N .
- Une colonne Amberlite IRA-400 est conditionnée avec du HCl 12 N.
- La solution est passée dessus, le Fe seul reste dans la résine .
- Après 3 lavages successifs avec du HCl 12 N on évapore presque à siccité, puis on traite le résidu par HNO_3 pour éliminer la matière organique .

APPLICATIONS BIO-MEDICALES .

Le Béryllium-7 a été utilisé pour l'étude de l'activité du système réticulo-endothélial après traitement par des substances modificatrices du SRE tel que le stilboestrol et éthylpalmitate chez la souris (20) .

R E F E R E N C E S

1 - J. R. MERRIL, M. HONDA, and J. R. ARNOLD, to be published. The author is grateful to Dr ARNOLD for a copy of their manuscript in advance of its publication.

2 - V. RUML, chem. Prumysl, 5, 480 (1955) ; C. A. 50, 7652c (1956).

3 - T. A. BELYAVSKAYA and V. I. FADEEVA, C. A. 51, 11162h (1957).

4 - R. A. BOLOMEY and A. BROIDO, Atomic Energy Commission Report ORNL 196 (1948).

5 - F. A. NELSON and K.A. KRAUS, J. A. C. S. 77, 801 (1955).

6 - J. SCHUBERT, A. LINDENBAUM, and W. WESTFALL, Chimia. 11, 50 (1957, J. Phys. Chem. 62, 390 (1958).

7 - H. V. MEEKS, and C.V. BANKS, Anal. Chem. 22, 1512 (1950).

8 - W.D. EHMANN and T. P. KOHMAN, Geochim. et Cosmochim. Acta, 14, 340 (1958).

9 - I. P. ALIMARIN and I. M. GIBALO, Zhur. Anal. Khim. 11 389 (1956).

10 - R. A. BOLOMEY and L. WISH, J.A.C.S. 72, 4483 (1950)

11 - G. URBAIN and H. LACOMBE, C.R., 133, 874 (1901).

12 - G.M. MILTON and W. E. GRUMMITT, Can. J. Chem. 35, 541 (1957).

13 - M. HONDA, J. Chem. Soc. JAPAN, 71, 118 (1950), ibid 72, 361 (1951).

14 - H. KAKIHANA, ibid. 72, 203 (1951).

15 - M. N. NADKARNI, M. S. VARDE, and V. T. ATHAVALE, Anal. Chim. Acta 16, 321 (1957).

16 - T. TAKETATSU, J. Chem. Soc. JAPAN, 79, 586, (1958) ibid 79, 590 (1958).

17 - G. E. MOORE and K.A. KRAUS, J. A. C. S. 74, 843, (1952).

18 - K. A. KRAUS, F. NELSON, F. B. CLOUGH and R. C. CARLSTON, J. A.C.S. 77, 1391 (1955).

19 - K.A. KRAUS, F. NELSON, and G.W. SMITH, J. Phys. Chem. 58, 11 (1954).

20 - VACHER J. - Essai d'utilisation du béryllium pour l'étude de l'activité du système réticulo-endothélial (SRE). Ann. Inst. Pasteur 1968, 115, 5 922-940.

LES GAZ RADIOACTIFS

CARBONE 11 - AZOTE 13 - OXYGENE 15

PHYSIQUE .

	Cible	*Abondance %*	*Particule*	*Réaction*	*Q*
C^{11}	Be^{9}	100	α	α,2n	-24.4
	B^{10}	18.8	d	d,n	+ 6.5
	B^{11}	81.2	p	p,n	- 2.8
	B^{11}	81.2	d	d,2n	+ 5.3
	C^{12}	99	n	n,2n	-18.7
N^{13}	B^{10}	18.8	α	α,n	+ 1.1
	B^{11}	81.2	α	α,2n	-10.3
	C^{12}	99	d	d,n	- 0.3
	N^{14}	100	n	n,2n	-10.5
O^{15}	C^{12}	99	α	α,n	- 8.5
	N^{14}	100	d	d,n	+ 5.1
	O^{16}	100	n	n,2n	-15.7

Ces éléments sont très importants, car faciles à mettre en œuvre . Ils sont d'un intérêt remarquable à des fins d'exploration cardio-respiratoire et en hématologie (5) .

LE CARBONE 11 (20 minutes) .

MODES DE FORMATION

1°- Méthode de BUCKINGHAM ET FORSE (Int.J.of Applied Radiations and Isotopes 1963, Vol. 14, pp. 439-445) (fig. 1) .

Les deux gaz utilisés sont le monoxide de C et le dioxide ^{11}CO et $^{11}CO_2$ sont obtenus par les réactions ^{10}B (d n) ^{11}C et ^{11}B (d, 2n) C^{11} avec des deutons de 15 Mev bombardant une cible formée par de l'oxyde de bore . Le gaz vecteur est de l'Argon avec 5% de CO comme entraîneur qui, après avoir été déshumidifié par du silicagel est amené dans une chambre refroidie par de l'eau froide, exposée aux deutons ; ceux-ci pénètrent dans l'enceinte au travers d'une plaque en Aluminium de 0, 6 mm d'épaisseur qui sert de fenêtre (fig. 4). Pour fabriquer du $^{11}CO_2$, on se sert de CO_2 comme entraîneur à la place de CO. Le ^{11}CO formé sort souillé de $^{11}CO_2$ qui est absorbé par de la soude . Le $^{11}CO_2$ est formé en oxydant tout le ^{11}CO qui sort de la chambre d'irradiation par de l'oxyde de Cu à 850°C.

Les contaminants sont ^{13}N et ^{15}O, 2 à 7% et un peu d'Argon 41 (1-3%) . Avec un faisceau de 30 µA des deutons de 15 Mev, on obtient 10 mc/l de ^{11}CO et $^{11}CO_2$.

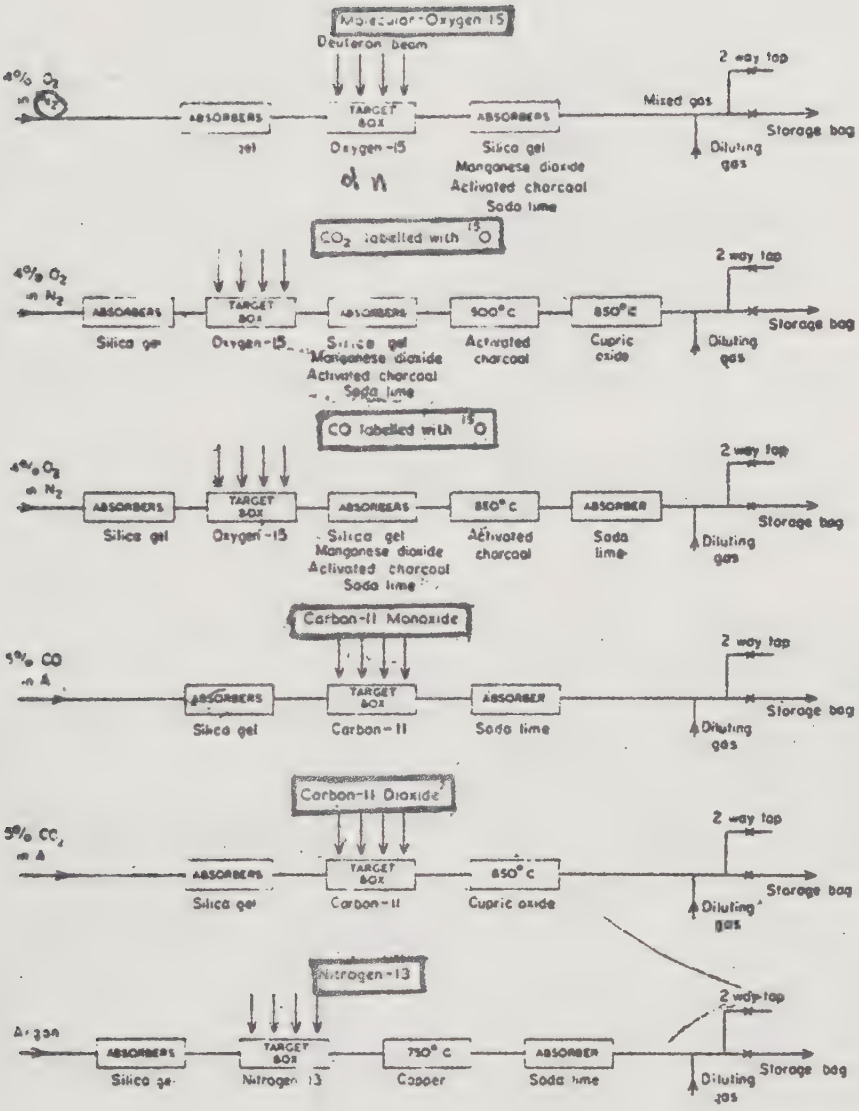
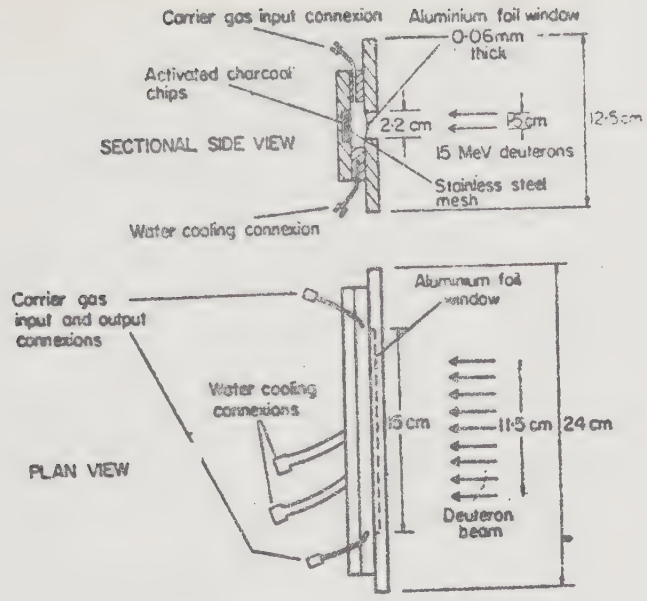
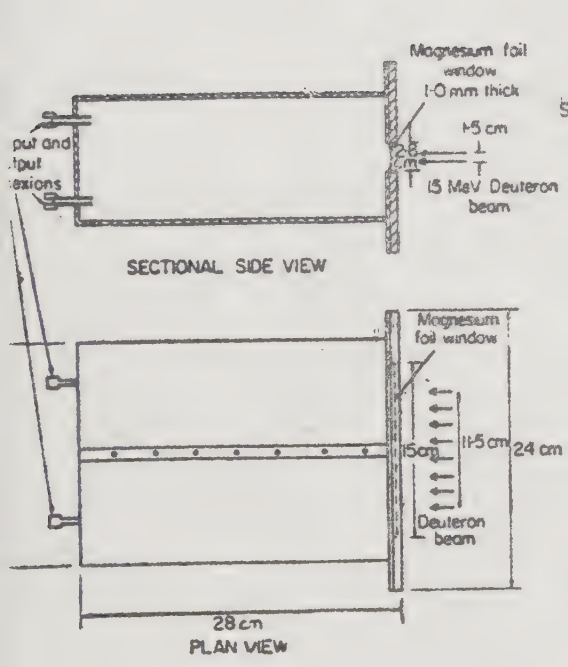


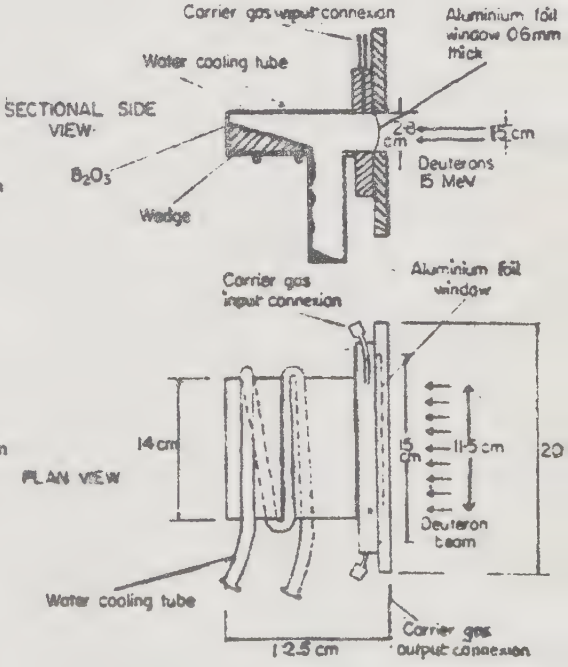
Figure 1. — Schéma de séparations de O^{15}, C^{11} et N^{13} — (d'après BUCKINGHAM et FORSE)



Figue 2. - Chambre cible pour N^{13}



Fifure 3.- Chambre cible pour O^{15}



Figue 4.- Chambre cible C^{11}

(d'arrès BUCKINGHAM et FORSE)

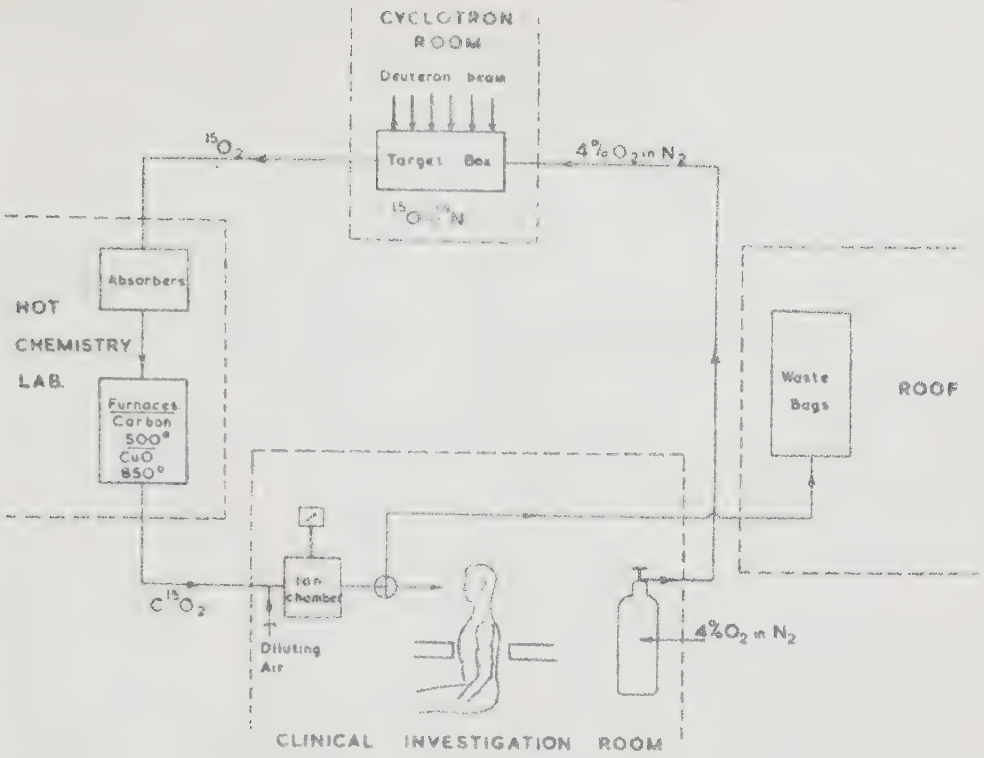


Figure 5. - (d'après WEST)

The production & purification of ^{11}Co
& subsequent red cell labelling

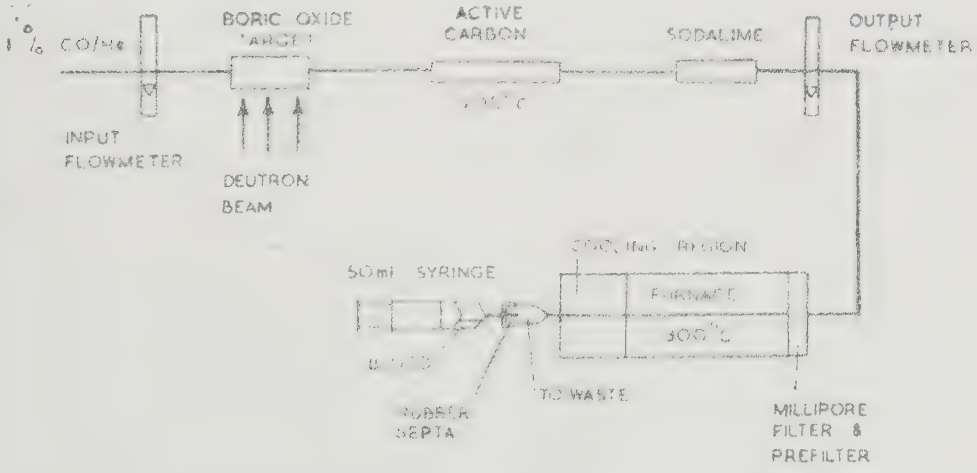
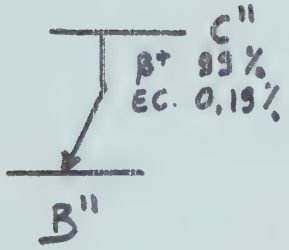
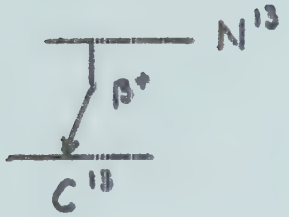


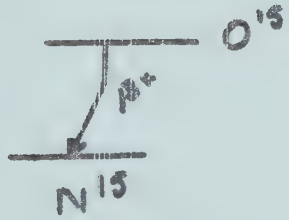
Figure 6. - Marquage des hématies au ^{11}Co
(d'après CLARK GLASS et SILVESTER)



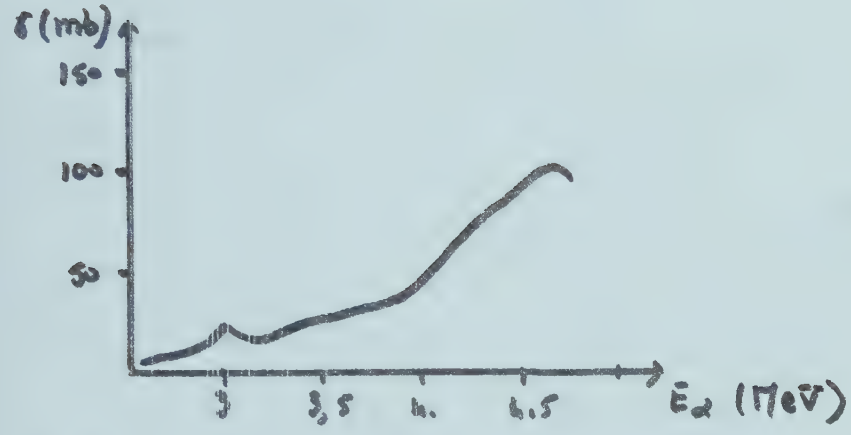
$E_{\beta^+} = 0,97$ MeV



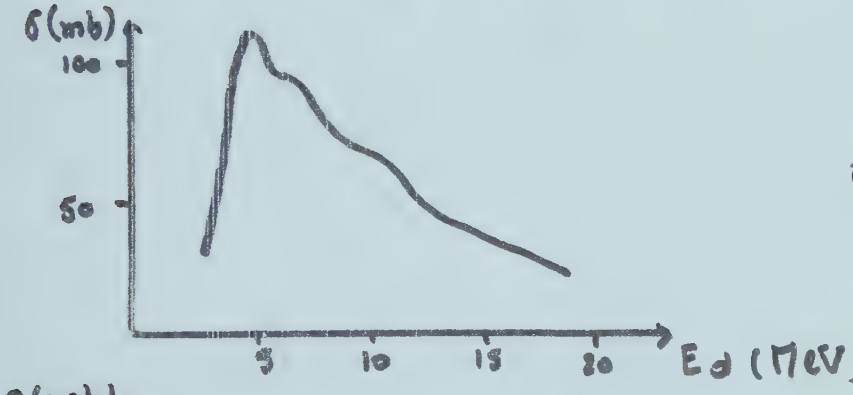
$E_{\beta^+} = 1,19$ MeV



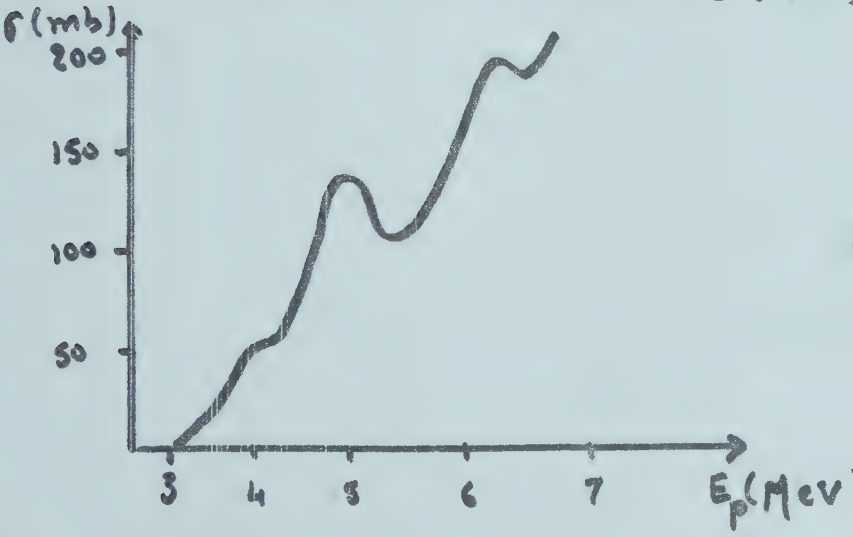
$E_{\beta^+} = 1,72$ MeV



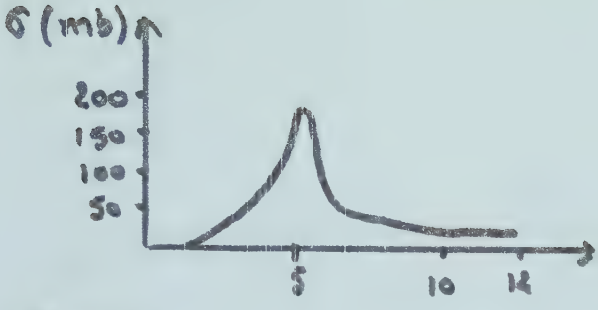
B^{10} (d,n) N



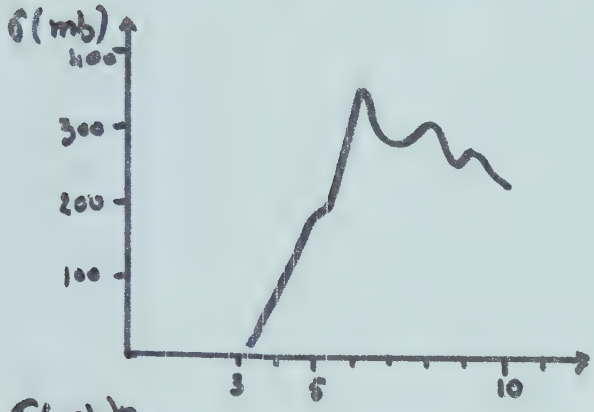
C^{12} (d,n) N



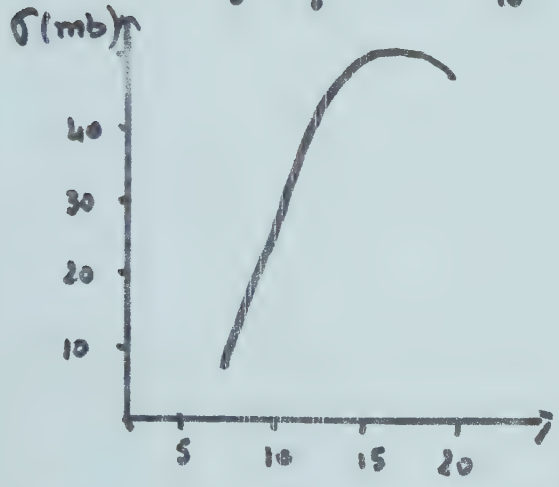
C^{1}



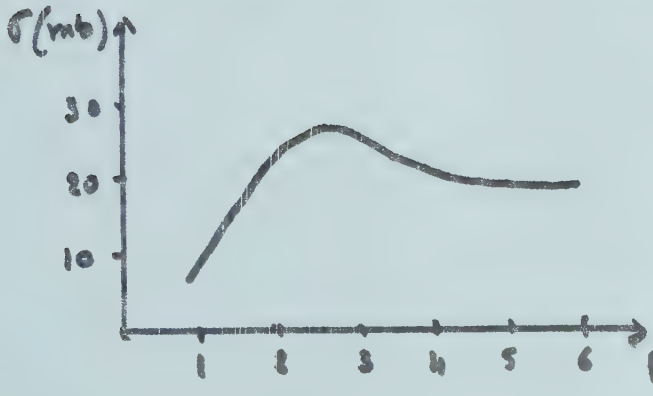
$B^{10}(d,n)C^{11}$



$B^{11}(p,n)C^{11}$



$B^{11}(d,2n)C^{11}$



$N^{14}(d,n)O^{15}$

2°- Méthode de JOHN et WEST (Progress in Atomic Medicine, p. 42-43).

Les auteurs utilisent une cible préparée avec du Bore enrichi en Isotope 11 . La réaction peut se faire à partir de deutons de 6 Mev. L'énergie dissipée dans la poudre est de 400 Watt pour un faisceau de 30 µA, le circuit de refroidissement à eau froide autour de la cible permet d'éliminer cet excès de chaleur . A la sortie de la chambre d'irradiation, le gaz est un mélange de ^{11}CO $^{11}CO_2$ et d'Azote 13 (réaction d, nα sur ^{16}O). La différence avec le procédé précédent repose essentiellement sur la nature et le gaz vecteur qui est ici de l' Hélium avec, comme entraîneur , du CO à 1% . Le $^{11}CO_2$ est réduit en ^{11}CO après passage dans un four de charbon actif porté à 900°C et les traces de $^{11}CO_2$ restantes sont éliminées par transfert sur de la soude . Le flux d'Hélium est de 50 ml/minute .

Pour former du $^{11}CO_2$, on utilise au départ un gaz vecteur d'Hélium de 100 ml/minute avec 5% de CO_2 comme entraîneur . Le ^{11}CO émergeant de la chambre d'irradiation est oxydé en $^{11}CO_2$ par de l'oxyde de cuivre à 850°C.

L'azote 13 contaminant peut être éliminé par passage sur azote liquide mais sa période étant de 10mn, au bout d'une période de C^{11}, l'activité de l'azote contaminant a décru 4 fois .

3°- Marquage des hématies par le ^{11}CO. (Méthode de CLARK-GLASS-SILVESTER) .

Le gaz de monoxide de carbone utilisé pour le marquage doit être stérile et sans pyrogène. La stérilité est obtenue par l'intermédiaire d'un millipore et d'un tube en silice porté à la température de 300°C dans lequel tous les éléments protidiques sont dénaturés. Le gaz est accumulé dans une cellule fermée par un bouchon en caoutchouc

au travers duquel on pourra enfoncer l'aiguille de la seringue servant à faire le prélèvement . Cette seringue de 50 ml contient entre 5 et 15 ml de sang total pris sur anticoagulant, on aspire le maximum de gaz marqué, la seringue est fermée hermétiquement; sang et gaz sont alors mélangés en faisant tourner la seringue sur son axe pendant 10 minutes à 10 tours/mn (environ 50% du gaz est absorbé par les cellules en 10 mn) .

L'hémolyse légère provoquée par la centrifugation n'est rien en regard de celle provoquée par le barbotage direct du gaz dans le sang . Après le mélange , on élimine le gaz restant et, de ce fait, on élimine aussi l'azote 13, contaminant le plus important, qui est insoluble . Après avoir séparé le plasma dans lequel une partie du CO marqué est resté dissous, on fait trois lavages successifs au sérum salé isotonique . La préparation en fin d'expérience contient 50 µC de ^{11}CO dans 5 ml de cellules rouges (fig. 6).

APPLICATIONS MEDICALES DES VECTEURS GAZEUX DU C 11 .

1°- Volume érythrocytaire au ^{11}CO (48-61 et 66-77) .

Les périodes des isotopes utilisés jusqu'ici (chrome 51 et phosphore 32) afin d'effectuer cette mesure ne permettraient pas de renouveler l'examen . Des études simultanées effectuées par l'équipe anglaise avec le chrome et le monoxide de carbone, montrent une différence d'environ 10% entre les deux volumes, celui du CO étant supérieur . A cela, deux explications : soit le CO quitte la carboxyhémoglobine, soit il s'accumule dans la myoglobine des muscles rouges . Afin d'établir ce test en routine, il suffit d'enlever ces 10% d'une façon systématique .

2°- Mesure des réserves en CO_2 du corps humain (44).

FOWLE, MATTHEWS et CAMPBELL ont étudié la concentration du CO_2 dans le sang artériel après inhalation par voie pulmonaire. Il est apparu que le CO_2 s'équilibre très vite avec l'espace extra-cellulaire et plus lentement avec l'espace intra-cellulaire. Cet équilibre fait que lorsque le patient respire plusieurs fois du gaz radioactif, celui-ci passe très mal la membrane alvéolo-capillaire en raison de la saturation de l'espace extra-cellulaire et reste dans les alvéoles.

On espère, en outre, faire la lumière sur les facteurs cérébraux réglant la ventilation grâce à ce vecteur radioactif.

3°- Etudes métaboliques (45-46-47)

En dépit de sa faible durée de vie, le carbone 11 a été utilisé pour marquer des composés organiques et étudier leur devenir métabolique. Depuis 1943, on sait, grâce à TOBIAS et LAWRENCE, que du ^{11}CO inhalé moins de 0,1 % est perdu par le sang en temps que $^{11}CO_2$.

4°- Localisation placentaire par inhalation du ^{11}CO (62-65).

La patiente respire environ 500 µC pendant le temps d'une demi-minute. La scintigraphie est faite à la caméra. Le problème soulevé par l'irradiation du fœtus devient caduque quand on sait que la dose donnée de ^{11}CO délivre 5 mrads, ce qui correspond à 500 µC de ^{99m}Tc HSA ou à 3 µC de ^{22}Na. En effet, la demi-vie du ^{11}CO dans le sang est de 18 minutes. La dose d'irradiation (due au β^-max : 0,97 Mev et γ de 511 Kev) pour le corps entier est de 0,011 mrad/µC ; donc, dans le cas présent, 5,5 mrad. La dose fœtale est estimée à 4 mrads et celle du sang du fœtus à 6 mrads.

L'azote 13 (16%) contaminant délivre 0, 8 mrads au fœtus .

UTILISATION DU ^{11}C DANS LE MARQUAGE DES MOLECULES ORGANIQUES .

A. BERKLEY, WINCHELL et WINSTEAD fixent du $^{11}CO_2$ sur des molécules organiques (réaction de Grignard, utilisation d'aryllithium).

Les carboxylates polaires, tels benzoate , p-chlorobenzoate et 2 thiophène carboxylate ont un tropisme rénal . Les composés non polaires tels phénylacétate , 3, 4 diméthylbenzoate et 0 hydroxybenzoate (salicylate) ont un tropisme hépatique . Le cyclohexane carboxylate, quant à lui, gagne le foie et le cœur . Le 3 naphtoate et le pentanoate se localisent dans la vésicule biliaire . Le butyrate et l'octanoate s'accumulent dans le tissu graisseux .

L'acétate et le 9 phenan trènecarboxylate peuvent servir à explorer les compartiments aqueux (78) .

AZOTE 13 (10 minutes) .

MODES DE FORMATION .

1°- Méthode de BUCKINGAM ET FORSE (fig. 1)

L'azote 13 est produit par une réaction d, n sur la carbone 12 . Le gaz vecteur est de l'argon qui passe sur un treillis en acier inoxydable contenant du charbon activé. La fenêtre d'entrée du faisceau de deutons de 15 Mev, dans la chambre cible (fig. 2) est constituée par une feuille d'aluminium de 0, 06 mm d'épaisseur de 2, 2 cm de large et 15 cm de long .

Au niveau de la chambre, sont connectés des tuyaux de refroidissement à eau froide et des tuyaux de connexion de l'arrivée du gaz et de sa sortie . Le charbon actif, pulvérulent, doit être en petits grains . A la sortie de la chambre d'irradiation, le gaz passe sur du Cu porté à 750°C qui réduit les dérivés oxygénés de l'azote . Un absorbant alcalin permet d'éliminer toute trace de gaz carbonique . Le transport du gaz aux différents appareils se fait (quel que soit le gaz en présence) par des tubes de polyvinyl de 4 mm de diamètre sauf au niveau de la chambre d'irradiation où sont placés des tubes en nylon de 1,5 mm de diamètre . La pression du gaz fluant est réglée par des manomètres . Le gaz est dirigé dans des chambres d'attente ou utilisé immédiatement grâce à un système de valves dont le système d'ouverture est réglé électriquement par solenoïde . Une lampe témoin permet de savoir l'état du système . Les fours utilisés sont chauffés par thermocouple platine, platine + 13% de rhodium . La température maximum de travail atteint 1150°C, un système de refroidissement à eau froide permet de régler la température plus exactement . Ces fours possèdent aussi une pompe qui permet de faire la circulation d'eau . La vapeur d'eau provenant d'un charbon humide est captée et éliminée du gaz sortant du four . Une autre pompe est prévue pour évacuer le gaz accumulé dans la chambre de stockage, après avoir attendu suffisamment longtemps pour qu'il ne soit plus radioactif . Sur le chemin de l'utilisation est incluse une chambre d'ionisation qui permet de donner à tout instant la radioactivité présente .

2°- Méthode de JOHN et WEST .

Les auteurs américains utilisent pratiquement le même processus . Bien que le seuil de la réaction ^{12}C (d,n) ^{13}N, soit de 0,33 Mev, ils utilisent un faisceau ralenti externe de 14 Mev en deutons . Le treillis supportant le charbon actif est en graphite, l'argon d'abord utilisé comme gaz vecteur fut abandonné par les auteurs à cause de la contamination par l'argon 41 . Ils préfèrent l'hydrogène qui donne un spectre de contamination moins important.

Celui-ci emporte l'azote 13 volatile vers un four contenant du Cu à chaud afin de réduire les oxydes de l'azote .

3°- Préparation d'une solution saline (CLARK) (8, 9)

La solution préparée qui fait 1 à 1, 5 Ci/e est obtenue à partir d'un circuit spécial . Le charbon actif est dégazé sous vide avant l'emploi et le gaz porteur est de l'hydrogène de très grande pureté . L'élimination de l'hydrogène se fait avec de l'oxyde de cuivre à chaud qui le transforme en vapeur d'eau . Le gaz barbote dans la solution saline, le rendement est très médiocre, car avec un gaz de 5 Ci/L en ^{13}N on obtient une solution à 150 µC/ml.

APPLICATIONS MEDICALES DE L'AZOTE 13 (39)

La solution saline d'azote 13 sert à mesurer le flux sanguin. Un à deux millicuries de cette solution sont injectés dans la veine cave supérieure au travers d'un cathéter en polythène dont le point de départ est une veine du bras . Après avoir été dans les poumons d'où une grosse partie s'élimine en raison de la faible solubilité on peut voir, si le patient retient sa respiration quelques secondes, la distribution du flux sanguin . Toute radioactivité trouvée en un endroit précis du poumon aura pour origine une arrivée sanguine en ce lieu .

Après la perfusion, le malade peut être exploré du point de vue ventilation avec le même isotope, l'azote 13, car deux facteurs plaident en ce sens : la demi-vie très courte et l'exalhaison rapide du gaz par les poumons. La perfusion et la ventilation seront faites sous masque avec un ballon de récupération pour le gaz radioactif s'échappant des poumons . L'étude la ventilation se fait soit après une seule inspiration forcée, soit après une série de mouvements respiratoires. La deuxième méthode sert surtout à étudier le flux et le reflux du gaz dans une zone bien déterminée .

La préférence des Médecins américains va à l'azote 13 plutôt qu'au Xenon 133 douze fois plus soluble dans le sang, qui, de plus, s'accumule dans les tissus et empêche toute étude ultérieure correcte de la ventilation avec le même traceur .

OXYGENE 15 (124 s)

MODES DE FORMATION.

1°- Méthode de BUCKINGAM ET FORSE (fig. 1) (4) .

a) Formation de ^{15}O.

Le gaz vecteur est de l'azote avec de l'oxygène à 4% comme entraîneur, celui-ci après avoir été desséché sur silicagel est amené à la chambre cible . Dans le faisceau extérieur de 14 Mev en deutons, réduit à 4 Mev grâce à une fenêtre en magnésium d'un millimètre d'épaisseur (fenêtre 2, 8 cm x 15 cm), est exposé un volume d'azote . La réaction N^{14} (d, n) O^{15} sdoit se faire à 4 Mev environ pour éviter deux réactions contaminantes N^{14} (d, n α) C^{11} et O^{16} (d, n α) N^{12} . Notons que dans la fenêtre se forme du Na^{22} à partir du Magnésium par la réaction Mg^{24} (d, α) Na^{22} . Le gaz sortant est épuré : l'eau ^{12} par d u ^{11} silicagel, le CO_2 par de la soude, l'ozone et les oxydes d'azote par le bioxyde de Manganèse et le charbon actif . Une valve solenoïde fait alors une dilution au I/10 de ce gaz . Ce gaz secondaire est véhiculé soit directement vers la salle d'investigation clinique, soit stocké dans une chambre d'attente .

b) Formation de CO^{15} et CO_2^{15}.

On utilise le même gaz vecteur que précédemment, les mêmes successions d'appareils avec, en bout de chaîne, pour le $CO_2{}^{15}$: passage de O^{15} sur charbon actif à 500°C , oxydation dans un four à 850°C contenant de l'oxyde de cuivre du CO^{15} , enfin stockage ; pour le CO^{15} , passage de la même façon de O^{15} sur charbon actif à 850°C, un absorbant , la soude, enlève du $CO_2{}^{15}$ formé, enfin utilisation ou stockage .

2°- Méthode de JOHN et WEST (fig. 5)

L'oxygène 15, qui est le plus long des isotopes de l'oxygène puisque le O^{14} a une période de 77 s. et celle de O^{19} est de 29 s. est produit par les auteurs américains avec des deutons de 4 Mev. De la même façon que les auteurs anglais, ils utilisent de l'azote vecteur avec 4% d'O_2 . Les essais effectués par JOHN et WEST avec l'air atmosphérique n'ont pas été couronnés de succès en raison de la formation importante d'azote 13 par la réaction O^{16} (d, nα) N^{13} et d'argon 41 par A^{40} (d, p) et par A^{40} (n, γ). Cependant, l'air a été utilisé par POGOSSIAN (3). La fenêtre de la chambre d'irradiation fait 12x1, 5cm, l'O^{15} formé passe dans les absorbants et dans les fours contenant du carbone à 500°C et du Cu à 850° pour effectuer du CO_2^{15}. .

L'installation autour du cyclotron nécessite la présence d'un laboratoire de chimie chaude . En raison de la demi-vie très courte de l'isotope, il est essentiel dans cette manipulation d'avoir un transit le plus rapide possible entre la chambre d'irradiation et le lieu d'utilisation . On utilise dans ce but un circuit en tube nylon de 1, 5 mm de diamètre et on réduit au maximum le parcours en chimie chaude . Avec un débit de gaz de 400 ml/mn, le temps de transit est de 3 mn.

Avec des deutons de 4 Mev, un flux de 30 µA, un gaz vecteur de 3 L/mn les rendements donnent 100mc/L de O^{15}, 16 mc/L de CO^{15} et 19 mc/L de $CO_2{}^{15}$.

Pourcentage de contamination :

O^{15} CO^{15} CO_2^{15}	100	- 98 %
N^{13}	0,03	- 2 %
A^{41}	0,0001	- 0,01 %
C^{11}	0,0001 %	

APPLICATIONS MEDICALES DES VECTEURS GAZEUX DE L'O^{15} (1, 2, 3, 13, 45)

L'oxygène 15 seul ou incorporé au CO_2 permet d'étudier la ventilation régionale et par son taux d'élimination, la perfusion de la région étudiée . Le CO^{15}, moins diffusible, permet une étude de la capacité de diffusion régionale de la membrane alvéolo-capillaire .

CO_2^{15} ou O^{15} (7)

Le malade fait une inspiration en atmosphère de CO_2^{15} (5 mCi/l) et reste en respiration bloquée 10 à 15 secondes . Les compteurs en coïncidence examinent les différentes régions pulmonaires . A un niveau donné , on peut voir l'apparition d'un pic dont la hauteur est proportionnelle à la quantité de gaz inhalée suivie d'une courbe de décroissance exponentielle dont la pente est proportionnelle à la perfusion de la région étudiée .

CO^{15} (6)

On obtient le même type de courbes que précédemment à la différence près que la pente de la décroissance exponentielle est fonction de la capacité de diffusion alvéolo-capillaire .

Vapeur d'eau O^{15}

La vapeur d'eau reste dans un compartiment bien déterminé (trachée) .

Détection des shunts cardiaques
$CO_2{}^{15}$ (20)

Trois ou quatre secondes après l'inspiration du gaz radioactif, la décroissance au niveau pulmonaire est brusquement interrompue par une augmentation brusque due au shunt .

R E F E R E N C E S

1 - DYSON, N. A., HUGH-JONES, P., NEWBERRY, G. R., and WEST, J. B. : The praparation and use of oxygen-15 with particular reference to its value in the study of pulmonary malfunction. In 2nd U. N. Int. Conf. on the Peaceful uses of atomic energy, Geneva, 1958.

2 - DYSON, N. A., HUGH-JONES, P., NEWBERRY, G. R., SINCLAIR J. D., and WEST, J. B. : Studies of regional lung function using radioactive oxygen. Brit. Med. J. 1 : 231-238, 1960.

3 - DOLLERY, C. T., FOWLER, J. F., HUGH-JONES, P., MATTHEWS, C. M. E., and WEST, J. B., : The preparation and use of radioactive oxygen, carbon dioxide for investigation of regional lung function, and their comparison with xenon-133. Radioaktive Isotope in Klinik und Forschung. 5 : 88 - 103, 1963.

4 - BUCKINGHAM, P. D., and FORSE, G. R., : The preparation and processing of radioactive gases for clinical use. Int. J. Appl. Radiat. 14 : 439-445, 1963.

5 - TER-POGOSSIAN, M.M., : Short-lived isotopes and positron emitters in medicine. In progress in atomic medicine, Vol. I. New-York, GRUNE & STRATTON, (1965).

6 - DOLLERY, C. T., DYSON, N. A., and SINCLAIR, J. D., Regional variations in uptake of radioactive CO in the normal lung. J. Appl.Physiol. 15 : 411 - 417 (1960).

7 - WEST, J. B., and DOLLERY, C. T. : Distribution of blood flow and ventilation-perfusion ratio in the lung, measured withe radioactive CO_2. J. Appl. Physiol. 15 : 405-410, (1960).

8 - CLARK, J. C. : The preparation of high specific activity aqueous solutions of (molecular) $^{13}N_2$. M. R. C. Cyclotron Unit, Technical Memorendum n° 94, London, (1966).

9 - CLARK, J. M., MATTHEWS, C. M. E., SYLVESTER, D. J., and VONBERG, D. D. : Using cyclotron-produced isotopes at Hammersmith Hospital. Nucleonics, 25 (b) : 54, June 1967.

10 - DYSON, N. A. : The annihilation coincidence method of localizing positron-emitting isotopes, and a comparison with parallel counting. Phys. Med. Biol. 4 : 376-390 (1960).

11 - BROWNELL, G. L. : Theory of radio-isotope scanning. Int. J. Appl. Radiat. 3 : 181-192, (1958).

12 - BROWNELL, G. L., and SWEET, W. H. : Localization of brain tumors with positron emmitters. Nucleonics 11 : 40-45, (1953).

13 - WEST, J. B., HOLLAND, R. A. B., DOLLERY, C. T., and MATTHEWS, C. M. E., Interpretation of radioactive gas clearance rates in the lung. J. Appl. Physiol. 17 : 14-20 (1962).

14 - WEST, J. B., and DOLLERY, C. T. : Uptake of oxygen-15 labelled CO_2 compared with carbon-11 labelled CO_2 in the lung. J. Appl. Physiol. 17 : 9-13, 1962.

15 - DOLLERY, C. T., HEIMBURG, P., and HUGH-JONES, P. : The relationship between blood flow and clearance rate of radioactive carbon dioxide and oxygen in normal and oedematous lungs. J. Physiol. 162 : 93-104, 1962.

16 - WEST, J. B. : Regional differences in gas exchange in the lung of erect man. J. Appl. Physiol. 17 893-898, 1962.

17 - BALL, W. C., STEWART, P. B., NEWSHAM, L. G. S., and BATES, D .V. : Regional pulmonary function studied with xenon ^{133}. J. Clin. Invest. 41 : 519-531, 1962.

18 - ANTHONISEN, N. R., and MILIC-EMILI, J. : Distribution of pulmonary perfusion in erect man. J. Appl. Physiol. 21 : 760-766, 1966.

19 - WEST, J. B., DOLLERY, C. T., and NAIMARK, A. : Distribution of blood flow in isolated lung ; relation to vascular and alveolar pressures. J; Appl. Physiol. 19 : 713-724, 1964.

20 - DOLLERY, C. T., WEST, J. B., WILCKEN, D. E. L., GOODWIN, J. F., and HUGH-JONES, P. : Regional pulmonary blood flow in patients with circulatory shunts. Brit. Heart. J.21 : 225-235, 1961.

21 - DOLLERY, C. T., and WEST, J. B. : Regional uptake of radioactive oxygen, carbon monoxide and carbon dioxide in the lung of patients with mitral stenosis. Circ. Res. 8 : 765-771, 1960.

22 - DAWSON, A., KANEKO, K., and Mc GREGOR, M. : Regional lung function in patients with mitral stenosis Studied with xenon ^{133}during air and oxygen breathing. J. Clin. Invest. 44 : 999-1008, 1965.

23 - UEDA, H., LIO, M., and KAIHARA, S. : Determination of regional pulmonary blood flow in various cardiopulmonary disorders. Jap. Heart J. 5 : 431 - 444, 1964.

24 - WEST, J. B., DOLLERY, C. T., and HEARD, B. E., : Increased pulmonary vascular resistance in the dependent zone of the isolated dog lung caused by perivascular oedema. Circ. Res. 17 : 191-206 (1965).

25 - WEST, J. B., DOLLERY, C. T., and HUGH-JONES, P. : The use of radioactive carbon dioxide to measure regional blood-flow in the lungs of patients with pulmonary disease. J. Clin. Invest. 40 : 1-12 , (1961).

26 - DOLLERY, C. T. and HUGH-JONES, P. : Distribution of gas and blood in the lungs in disease Brit. Med. Bull. 19 : 59-65 (1963).

27 - DOLLERY, C. F., HUGH-JONES, P., and MATTHEWS, C. M. E. Use of radioactive xenon for studies of regional lung function. Brit. Med. J. ii : 1006-1016,1962.

28 - MACLEOD, W. M. : Abnormal transradiancy of one lung. Thorax 9 : 147-153 (1954).

29 - DYSON, N. A., SINCLAIR, J. D., and WEST, J. B. : A comparison of the uptake oxigen-15 and oxygen-16 in the lung. J. Physio. 152 : 325-336 (1960).

30 - ASAKURA, T., YOSHIKAWA, H., LIO, M., WATANABE, K., BABA, H., and KARASAWA, T. : Use of ^{15}oxygen in determination of hemoglobin function. Jap. Nucl. Med. 4 : 24-30, (1965).

31 - HYDE, R. W., FORSTER, R. E., POWER, G.G., NAIRN, J., and RYNES, R., : Measurement of O_2 diffusing capacity of the lungs with a stable O_2 isotope J. Clin. Invest. 45 : 1178-1193, (1966).

32 - TER-POGOSSIAN, M., SPRATT, J. S., RUDMAN, S., and SPENCER, A. : Radioactive oxygen 15 in study of kinetics of oxygen of respiration. Amer. J. Physiol. 201 : 582-586 (1961).

33 - DOLLERY, C. T., and WEST, J. B. : Metabolism of oxygen-15. Nature 187 : 1121, (1960).

34 - TER-POGOSSIAN, M., and POWERS, W. E. : The use of radioactive oxygen-15 in the determination of oxygen content in malignant neoplasms. In Radioisotopes in Scientific Research, Vol. 3 (Proc. Ist U.N.E.S.C.O. Int. Conf. PARIS, 1957), LONDON , NEW-YORK and PARIS, PERGAMON Press, (1958).

35 - EVANS, N. T. S., and EBERT, M. : Radioactive oxygen in the study of gas transport down the root of Vicia faba. J. Exp. Bot. 11 : 246-257, (1960).

36 - BARBER, D. A., EBERT, M., and EVANS, N. T. S. : The movement of ^{15}O through barley and rice plants. J. Exp. Bot. 13 : 397-403, (1962).

37 - WEST, J. B., DOLLERY, C. T., and HUGH-JONES, P. : Pulmonary gas exchange measurements using radioactive gases. In Ciba Foundation Symposium on Pulmonary structure and function, ed. by A. V. S. de REUCK and M. O'CONNOR, 159-170, (1962).

38 - WEST, J. B., and DOLLERY, C. T. : Absorption of inhaled radioactive water vapour. Nature 189 : 588 (1961).

39 - WEST, J. B. : Pulmonary Function Studies with O^{15}, C^{11} and N^{13}. In Dynamic Clinical studies with radioisotopes. U. S. Atomic Energy Commission, Oad Ridge, (1964).

40 - DOLLERY, C. T., and GILLAM, P. M. S. : The distribution of blood and gas within the lungs measured by scanning after administration of ^{133}Xe. Thorax 18 : 316-325 (1963).

41 - ANGER, H. O. : Gamma-ray and positron scintillation camera. Nucleonics 21 : 56-59 (1963).

42 - BRYAN, A. C., BENTIVOGLIO, L. G., BEEREL; F., MAC LEISH, H., ZIDULKA, A., and BATES, D.V. : Factors affectings regional distribution of ventilation an perfusion in the lung. J. Appl. Physiol. 19 : 395-402 (1964).

43 - MATTHEWS, C. M. E., and DOLLERY, C. T., : Interpretation of ^{133}Xe lung wash-in and wash-out curves using an analogue computer. Clin. Sci. 28 : 573-590 (1965).

44 - FOWLE, A. S., MATTHEWS, C. M. E., and CAMPBELL, E.J.M. The rapid distribution of $^{3}H_2$ and $^{11}CO_2$ in the body in relation to the immediate carbon dioxide storage capacity. Clin. Sci. 27 : 51-65, (1964).

45 - KAMEN, M. D. : In radioactive tracers in biology. NEW-YORK, Academic Press, (1948).

46 - BUCHANAN, J. M., and HASTINGS, A. B. : The use of isotopically marked carbon in the study of intermediary metabolism. Physiol. Rev. 26 : 120-155, (1946).

47 - TOBIAS, C. A., LAWRENCE, J. H., ROUGHTON, F. J. W., ROOT, W. S., and GREGERSEN, M. I. : The elimination of carbon monoxide from the human body with reference to the possible conversion of CO to CO_2 amer. J. Physiol. 145 : 253-263, (1945).

48 - ASTRAND, P. O. : Experimental studies of physical working Capacity in relation to sex and age. COPENHAGEN : MUNKSGAARD, (1952).

49 - CHAPLIN, H.,P. L. MOLLISON, and H. VETTER. The body venous hematocrit ratio : its constancy over a wide range. J. Clin. Invest. 32 : 1309-1316, (1953).

50 - CLARK, J. C., H. I. GLASS, and D. J. SILVESTER. In vitro labelling of red cells with carbon-11. In : Proceedings of the second International Conference on the Preparation and Storage of Labelled compounds. Brussels : Euratom, 1966.

51 - DACIE, J. V., and S. M. LEWIS, Practical Hematology (3rd ed.) London : CHURCHILL, 1963, Chapt. 2, p. 36.

52 - EKELUND, L. G. Determination of blood volume. Scand. J. Clin. Lab. Invest. 17, suppL. 86 : 53-66 , (1966).

53 - GLASS, H. I., A. BRANT, J. C., CLARK, A. C. de GARRETA, and L. G. DAY. The measurement of blood volume with radioactive carbon monoxide labelled red cells. J. Nucl. Med. 9 : 571-575 (1968).

54 - GREGERSEN, M. I., and R. A. RAWSON. Blood volume. Physiol. Rev. 39 : 307-342 (1959).

55 - GULLBRING, B. A., HOLMGREN, T., SJOSTRAND, and T. STRANDELLL. The effect of blood volume variations on the pulse rate in supine and upright positions and during exercise. Acta Physiol. Scand. 50 : 62-71, (1960).

56 - HOBBS, J. T. Total Blood volume - Its measurement and significance. AMERSHAM, BUCKINGHAMSHIRE, ENGLAND United Kingdom Atomic Energy Authority, The Radiochemical Centre, 1967, Medical Monograph n° 3.

57 - HOLMGREN, A., Circulatory changes during muscular work in man. Scand. J. Clin. Lab. Invest. 8, Suppl. 24 : 1, 97, (1956).

58 - HOLMGREN, A., Cardiorespiratory determinants of cardiovascular fitness. Can. Med. Assoc. J. 96 : 967-702, (1967).

59 - HOLMGREN, A., and ASTRAND, P. O. DL and the dimensions and functional capacities of the oxygen transport system in humans. J. Appl. Physiol. 21 : 1463-1470 (1966).

60 - HOLMGREN, A., F. MOSSFELDT, T. SJÖSTRAND, and G. STRÖM. Effect of training on work capacity, total hemoglobin, blood volume, heart volume and pulse rate in upright and recumbent positions. Acta Physiol. Scand. 50 : 72-83 (1960).

61 - LAWSON, H. C., The volume of blood - a critical examination of method for its measurement. In : Handbook of Physiology. Circulation WASHINGTON, D. C. Am. Physiol. Soc. 1962, sect. 2 vol. I, Chapt.3 p; 23-49.

62 - BROWNE, J. C. M., and VEALL, N. : A method of locating the placenta in the intact human uterus by means of radioactive sodium J. Obstet. Gynaecol. Brit. Commonwealth, 57 : 566, (1950).

63 - WEINBERG, A., SHAPIRO, C., and BRUHN, D. F., : Isotopic placentography an evaluation of its accuracy and safety. Am. J. Obstet. Gynecol. 87 : 203, (1963).

64 - HIBBARD, B. M., Placental localization using radioisotopes. Clin. Obstet. Gynecol. 9 : 93 (1966).

65 - JOHNSON, P. M., SCIARRA, J. J., and STICKLEY, E. E., A new radiopharmaceutical for placentography. Radiology 83 : 346, (1964).

66 - HOPPER, J. Jr., TABOR, H., and WINKLER, A. W. : Simultaneous measurement of the blood volume in man dog by means of Evans blue dye, T.1824, and by means of carbon monoxide. I. Normal subjects. J. Clin. Invest. 23 : 628 (1944).

67 - SJOSTRAND, T. : Method for the determination of total haemogloblin in the body. Acta Physiol. Scand. 16 : 211 (1948).

68 - ROOT, W. S., and ALLEN, T. H. : Determination of red cell volume with carbon monoxide. In Methods in Medical Research, Vol. 8. Year Book Publishers, Chicago, 1960, p. 80.

69 - HALDANE, J. and SMITH, J. L. : The mass and oxygen capacity of the blood in man. J. Physiol. 25 : 331, (1899).

70 - NICKERSEN, J. L., SHARPE, L. M., ROOT, W. S., FLEMMING T. C., and GREGERSEN, M. I. : Simultaneous blood volume determination in dogs with dye (T-1824) carbon monoxide and radioactive iron, ^{59}Fe. Federation Proc. 9 : 94 (1950).

71 - NOMOFF, N., HOPPER, J. Jr., BROWN, E., SCOTT, K., and WENNESLAND, R. : Simultaneous determinations of the total volume of red cells by the use of carbon monoxide and chromium-51 in healthy and diseased human subjects. J. Clin. Invest. 33 : 1, 382 (1954).

72 - CLARK, J. C., GLASS, H. I., and SILVESTER, D. J. : In vitro labelling of red cells with carbon-11, In Proc. Second. Intern. Conf. Prep. Storage Labelled Compounds. Euratom, Brussels, (1966).

73 - PACE, N., STRAJMAN, E., and WALKER, E. L., : Acceleration of carbon monoxide elimination in man by high pressure oxygen. Science 111 : 652 (1960).

74 - GLASS, H. I., EDWARDS, R. H. T., de GARRETA, A. C., and CLARK, J. C., Blood volume and total haemoglobin in athletes measured with ^{11}CO labelled red cells. J. Appl. Physiol. In. Press.

75 - ROUGHTON, F. J. W., and ROOT, W. S. : The fate of CO in the body during recovery from mild carbon monoxide poisoning in man. Am. J. Physiol. 145 : 239 (1945).

76 - KILLICK, E. M., : Carbon monoxide anoxaemia. Physiol. Rev. 20 : 313 (1940).

77 - SJOSTRAND, T. : Volume and distribution of blood and their significance in regulating the circulation. PhysioL. Rev. 33, 202, (1953).

78 - H. S., WINCHELL, M. B. WINSTEAD (Berkeley Californie U.S.A.). Visualisation of radioactivité in the dog following administration of various C carboxylates.

F L U O R

Elément stable : $^{19}_{9}F$ '

PHYSIQUE .

TABLEAU DES ISOTOPES DU FLUOR

Isotope	*1/2 vie*	*Type de décroissance*	*Méthode de production*
F^{17}	70 sec.	β^+	N^{14} (α,n) O^{16} (d,n) O^{16} (p,γ) F^{19} (γ,2n)
F^{18}	110 m.	β^+ 97 % EC 3 %	O^{16} (α,pn) O^{18} (p,n) F^{19} (n,2n) F^{19} (γ,n) Ne^{20} (d,α) et autres
F^{19}	stable	(abondance 100 %)	Naturel
F^{20}	10.7 s.	β-	F^{19} (d,p) F^{19} (n,γ) Na^{23} (n,α)

Les isotopes du Fluor produits au cyclotron sont $^{17}F'$ et ^{18}F. Le premier a une demi-vie de 70 secondes, le second , généralement utilisé, a une période de 100 minutes , il est $\beta+$ à 97% et EC à 3 % .

CHIMIE .

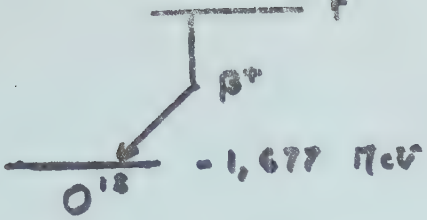
Nous donnerons à cette occasion les propriétés générales des halogènes . Le fluor est l'élément le plus léger des halogènes, leur configuration électronique extérieure est de $s^2\ p^5$.

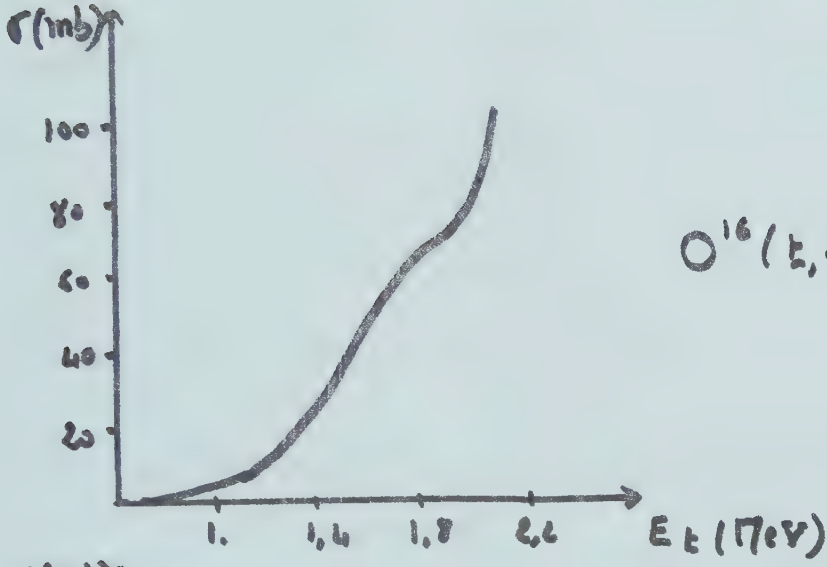
Ils possèdent deux propriétés importantes : la dissociation difficile des molécules et la captation facile d'un e- par l'atome . Les halogènes ont tendance à gagner la configuration de l'octet et admettent de nombreuses liaisons de covalence ($Ce\ F_3$, $Br\ F_5$, $I\ F_7$) .

Les liaisons métalliques des halogènes montrent qu'ils peuvent prendre l'état d'oxydation négatif . Ce sont des éléments très électronégatifs . Les états d'oxydation sont groupés dans le tableau suivant :

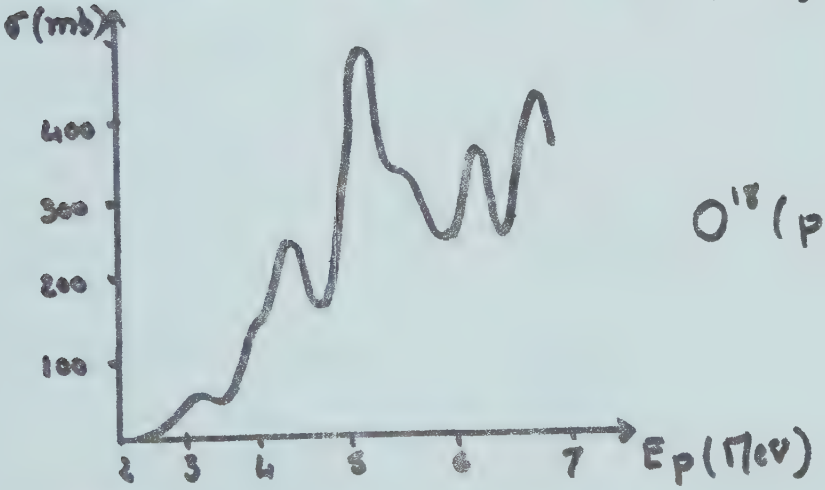
1	HIO	HBr O	HCLO
3			$HClO_2$
5	IO^-_3	BrO^-_3	ClO^-_3
7	$H_5\ IO_6$		ClO^-_4

I+ extrêmement instable peut être stabilisé par coordination avec des corps comme la pyridine . Br_2 et I_2 sont des agents d'oxydation forts .

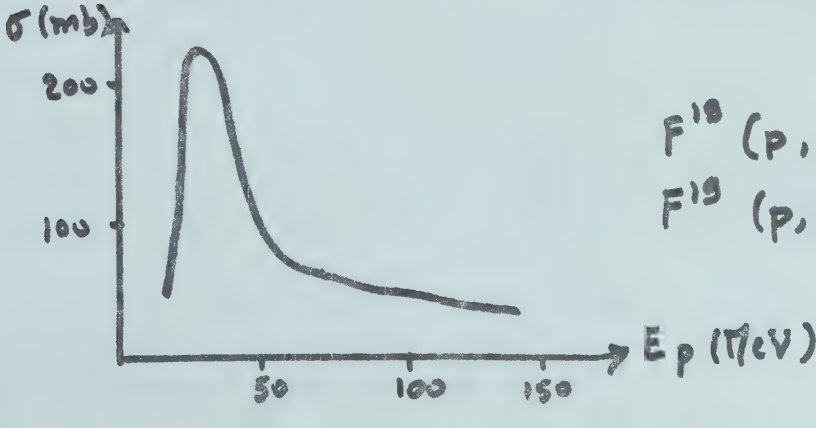




$O^{16}(t,n)\ F^{18}$



$O^{18}(p\,n)\ F^{18}$



$F^{18}\ (p,pn)\ F^{18}$

$F^{19}\ (p,2n)\ F^{18}$

En milieu aqueux $X_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + X^- + HXO$

Le brome est complètement soluble dans les solvants organiques, l'iode à un degré moindre .

Les solvants à utiliser sont :

- CS_2 $CHCl_3$ CCl_4 qui donnent avec l'iode des solutions violettes .
- Benzène et Toluène qui donnent avec l'iode des solutions rouges .
- Ether, Pyridine qui donnent avec l'iode des solutions brunes .

Les complexes . $I^- + (I_2)\,n \longrightarrow I^-\,2n+1$ (I^-_3 I^-_5 I^-_7 I^-_9)

LES PRECIPITATIONS DES HALOGENES

Le fluor donne, avec le calcium et le plomb, des précipités de $Ca\,F_2$ et $Pb\,F_2$. Le chlore, avec l'ion Ag^+ et le Pb^{++} donne des précipités d'Ag Cl ($K : 1,56\ 10^{-10}$) et de $Pb\,Cl_2$. L'iode et le brome donnent avec Ag^+, des précipités de Ag I ($K : 1,5\ 10^{-16}$) et de Ag Br ($K : 7,7\ 10^{-12}$).

LES HALOGENES ET LES RESINES (1)

Les halogènes se séparent très bien avec une résine échangeuse d'anions, telle la Dowex 2 (100-200 Mesh) .

L'EFFET SZILARD-CHALMERS (2)

Un halogène placé sur une molécule peut recevoir une raie γ d'excitation, l'effet de recul de l'atome de quelques centaines d'eV suffit à rompre la liaison (quelques

dizaines d'eV). L'halogène se détache et prend une certaine énergie cinétique, l'ionisation se fait et l'halogène chargé négativement est soluble dans l'eau et extractible d'une solution organique .

LA DISTILLATION DES HALOGENES .

Le fluor; après formation d'acide hydrofluorosilicique se volatilise facilement (3, 4, 5).

Le chlore se laisse distiller par action de HNO_3 concentré .

L'iode se volatilise sous l'action de Na NO_2 et $H_2 SO_4$ dilué (6). Le brome, sous l'action d'acide tellurique, de $KMnO_4$ en milieu acétique, de $KH (I O_2)_2$ en milieu acide nitrique dilué s'évapore .

LES REACTIONS D'ECHANGE .

Avec le chlore, le brome, l'Iode, on assiste à des réactions d'échange .

$$X_2 + X^- \longrightarrow X_3^* \quad - \quad (K = 10^{-2})$$

SEPARATIONS .

1°- Méthode de THOMAS, SONDEL, KERNS (7-12) . Western New-Yor Nuclear Research Cente Center Buffalo-New-York. (Intern. J. Applied Rad. and Isotopes 1965 Vol. 16, pp. 71-74) .

Cette technique est un procédé rapide et efficace d'obtention du F18 sans entraîneur. Cette manipulation peut s'appliquer au cyclotron à condition d'avoir un flux

de neutrons suffisant . Une réaction d t produit des neutrons de 14 Mev avec un flux de l'ordre de 10^{12} à 10^{13} n/cm^2 sec . Ces neutrons agissent sur le Li 6 ^6Li (n, α)^3H et produisent des tritons, ces dernières particules agissent sur l'oxygène 16 de l'eau .

$$^{16}O \ (t \quad n) \ ^{18}F$$

Cette réaction utilise donc trois réactions :

$$H^3 \ (H^2 , \alpha) \ n$$

$$Li^6 \ (n, \ \alpha) \ H^3$$

$$O^{16} \ (H^3, \ n) \ F^{18}$$

Il y aura deux cibles, l'une pour former les neutrons, la seconde constituée de carbonate de lithium pour former le ^{18}F .

De nombreux sels de lithium oxygénés peuvent être utilisés (7-12). La méthode suivante en est un exemple (Séparation MARUYAMA) .

La cible de 300 mg en carbonate de lithium (Li 6 à 9%) dans une capsule en quartz est insérée dans une boîte d'irradiation en aluminium . L'irradiation neutronique dure 1 heure 1/4 . Après l'irradiation, la capsule est refroidie, et le carbonate de lithium est transféré dans un appareil à micro-distillation .

- On dissout le carbonate de lithium dans de l'acide sulfurique concentré .

- On effectue la distillation et le flacon receveur est rempli de Na OH dilué (Na OH neutralisé par HCl jusqu'à obtenir une solution à 9 mg en Na Cl/ml) .

Cette solution fait environ 5 mCuries sous forme de Na F, elle peut être utilisée à des fins médicales .

Le temps total de préparation est de 3/4 d'heure après l'irradiation . La seule impureté qui peut rester présente est le Tritium, mais la dissolution dans l'acide sulfurique de la cible en fait perdre une grande partie et la distillation n'en fait passer que la moitié . Dans l'échantillon, on retrouve quand même 0, 21 mCuries de Tritium.

2°- Séparation de MARUYAMA (Journal of Nuclear Science and Technology . 4 (4) p . 185-189 - April 1967) .

La technique est la même que la précédente quant à la réaction nucléaire qui passe par la formation de neutrons, puis de tritons et enfin , de fluor 18 à partir de O 16 .

1 g d'hydroxyde de lithium ou 0, 14 g de carbonate de lithium enrichi avec 50% de ^{6}Li est placé dans une capsule cylindrique en polyéthylène (4 mm de diamètre et 50 mm de long) . On utilise un flux de neutrons thermiques avec un flux de $1,2\ 10^{12}$ n/cm^2 s.

- On refroidit l'échantillon LIOH pendant 20 mn, puis on dissout la poudre dans 30 ml d'eau distillée . On passe ensuite la solution sur résines .
- Une résine échangeuse de cation (forme H Diaion SA n° 1, 100-200 mesh) accroît la solution avec un débit de 1, 5 ml/mn . .
- L'éluat de cette première colonne est passé dans une résine échangeuse d'anion (forme OH Diaion SA N° 100, 100-200 mesh) . Le F 18 est absorbé par cette dernière.
- Cette colonne est lavée avec 30 ml d'eau distillée pour éliminer le tritium parasite .
- On fait l'élution de F 18 avec 10 ml de Na OH 1 N avec un débit de 1 ml/mn .

- On reçoit l'éluat sur une nouvelle colonne d'échangeur de cation qui permet d'éliminer ce qui reste de Li^+ .

Si on a utilisé comme cible $Li_2 CO_3$ enrichi en Li 6 on opère différemment .

- On dissout l'échantillon dans 5 ml d'HCl IN .
- On passe la solution sur une résine échangeuse de cation (forme Ag) qui élimine le chlorure de lithium .
- On passe ensuite sur une résine OH pour éliminer le tritium, le F 18 reste fixé .
- Après élution par Na OH (IN) , la solution est passée sur une résine H .

La seule impureté retrouvée après cette technique est du Na 24, mais en très petite quantité car il est fixé par la résine H. On peut compter sur un rendement de 80% , le temps de la manipulation est de une heure .

L'activité de F18 obtenue après une heure d'irradiation est de 0, 14 mCi/g de Li OH (13. 20) .

3°- Séparation de CLARK et SILVESTER (21-38) .

Le fluor 18 est produit avec des rendements de l'ordre de 40 mc/hr par le bombardement de l'eau contenue dans une cible avec des α de 30 Mev .

10 ml d'eau sont placés dans un récipient en Titane . Le faisceau de particules α passe au travers d'une fenêtre en titane très fine de 0, 0060 cm. Derrière cette chambre d'irradiation est placé un système de refroidissement à eau froide qui peut dissiper les 900 W provoqués par le passage du faisceau . Un passage fermé par un bouchon en caoutchouc permet de prélever le F 18 avec une seringue . Les α produisent une décomposition partielle de l'eau et libèrent des gaz comme l'hydrogène et l'oxygène qui sont recombinés par un "catalyst "

(Deoxo catalyst, Model D dispensé par Engelhard Industries Ltd - Baker platinum division). La pression monte à l'intérieur de la chambre pendant l'irradiation jusqu'à 7 fois la pression atmosphérique . Un manomètre situé au-dessus du "catalyst" surveille l'évolution de cette pression pendant l'irradiation . Avant l'irradiation et la mise en place de l'eau, on balaye la chambre avec de l'oxygène .

Le fluor 18 est formé par deux réactions : (37)

^{16}O (α pn) ^{18}F seuil 23, 1 Mev

^{16}O (α , d) ^{18}F seuil 20, 4 Mev

La section efficace est de 100 mbarn à 30 Mev. En une heure , avec un flux de 35 μ A on obtient 40 mc de fluor 18 . Sans le système "catalyst" la pression des gaz formés dans la chambre devient telle qu'elle détruit la fenêtre en titane . Si on ne dispose pas de ce système de recombinaison des gaz, il faut laisser la cible ouverte et faire la réaction à pression atmosphérique mais les rendements sont quatre fois moins bons .

Après irradiation, on laisse la cible 20 mn environ, les gaz contaminants disparaissent (^{15}O formé par ^{12}O (α αn) et ^{16}O (n 2n) à la période la plus longue mais qui est seulement de 2 mn.) , le ^{48}V (16, 1 jours) et le ^{51}Cr (27, 8 jours) sont à l'état de traces .

La cible doit être en titane car la cible en aluminium précédemment utilisée par les auteurs avait le grave inconvénient de retenir du F 18 sur les parois .

STRANKS (31) donne une méthode de purification de cette solution ; $H_2 SO_4$ est ajouté à la solution provenant de la cible bombardée dans un récipient en Polyéthylène, HF^{18} est distillé dans un courant d'azote .

Pour préparer du F^{18} fluoroborate KB $F_4{}^{18}$ on utilise la technique de ASKENASY (38) . La solution de la cible 10 ml est réduite à 2 ml par évaporation, mise en présence de 4 mg de KBF_4 et acidifiée avec 0, 1 ml de HCl 4 M. Au bain-marie bouillant pendant 20 minutes , l'échange isotopique se fait, et la solution est neutralisée par 1 M NaH CO_3 . On sépare les F^- par passage sur colonne d'alumine . On obtient environ 20 mc par heure de cyclotron .

APPLICATIONS MEDICALES .

Pour la visualisation des os au scanner ou à la caméra, on peut utiliser le Ca 47, le Sr 85, le Sr 87m, le F 18. Les deux premiers traceurs sont de longues périodes et des énergies γ élevées pour le Ca 47 (1. 31 Mev), le Sr 85 a, quant à lui, une raie γ à 511 Kev . Pour une dose de 50 μCi la dose totale d'irradiation est de 33 rads pour tout le corps humain et 2, 3 rads pour l'os . Le fluor est fixé à 50%, le reste est excrété par l'urine . Le F 18 avec sa raie β^+ de 0, 65 Mev et sa raie γ d'annihilation à 541 Kev, sa durée de vie de 1, 87 heures permet une irradiation courte du malade . La dose est de 0, 03 rads pour le corps total et 0, 23 rads pour l'os par mCurie administré . Ainsi peuvent être visualisés les phénomènes ostéolytiques et ostéoblastiques, ainsi que l'ostéoporose et la maladie de PAGET (39-45) .

Le tétrafluoroborate de potassium est utilisé par M. S. ASHKENAZY depuis 1962 pour le diagnostic des tumeurs cérébrales . Cet émetteur β^+ permet une localisation précise (46) .

R E F E R E N C E S

1 - ATTEBERRY, R. W., and BOY, G. E., J. Am. Chem. Soc. 72, 4805 (1950).

2 - RIEMAN, W., and LINDENBAUM, S., Anal. Chem. 24, 1199 (1952).

3 - HILLEBRAND, et al, Applied Inorganic Analysis, John WILEY and Sons, p. 741 (1953).

4 - H. H. WILLARD and O. B. WINTER, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 5, 7 (1933).

5 - D. DAHLE and H. J. WICKMANN, J. Assoc. Office Agr. Chemists, 19, 313 (1936) : 20, 297 (1937).

6 - F. A. GOOCH, and F. W. Mar, Am. J. Sci. (3) 39, 293 (1890).

7 - BANKS, H. O., Jr., Nucleonics 13 (12) 62 (1955).

8 - STANG, L. G., Jr., TUCKER, W. D., DOERING, R. F., WEISS A. J., GREEN, M. W., and BANKS, H. O., Jr., Development of methods for the production of certain short-Lived Radioisotopes, UNESCO/NS/RIC/190.

9 - EASTWOOD, T. A., BROWN, R. K., DAHLINGER, O., and PETRUSK, J. A., The cross section for the O^{16} (t, n) F^{18} Reaction with Reactor Produced Tritons Presented at IUPAC Meeting in Montreal, August 1961.

10 - ANBAR, M., and ERNST, N., Int. J. appl. Rad. Isotopes, 13, 47 (1962).

11 - ANBAR, M., and NETA, P., Int. J. appl. Rad. Isotopes, 14, 1199 (1963).

12 - BEG, K., and BROWN, F., Int. J. appl. Rad. Isotopes, 14, 137 (1963).

13 - BERNSTEIN, R. B., KATZ, J. J., : Nucleonics, II (10) 46 (1953).

14 - ADAMS, R. M., SHEFT, I., KATZ, J. J. : Proc. 2nd. Geneva Conf. Vol. 20, p. 219 (1958), IAEA.

15 - BRESESTI, M., del TURCO, A. M., OSTIDICH, A. : Radio chimica Acta, 2, 49 (1963).

16 - STANG, L. G., Jr. : "Production and Use of Short-lived Radioisotopes from Reactors", vol. 1, p. 3 (1963), IAEA, Vienna.

17 - SHIKATA, E. : J. Nucl. Sci. Technol., 1 (6) 183, (1964).

18 - NAGY, G. A., BEREI, K., ; J. Inorg. Nucl. Chem., 26 (4), 659 (1964).

19 - THOMAS, C. G., Jr., SONDEL, J. A., KERNS, R. C., Int. J. Appl. Radiat. Isotop. 16, 71 (1965).

20 - WINCHESTER, J. W., BATE, L. C., LEDDICOTTE, G. W. : ORNL CF 59-7-127, (1959).

21 - MAHONY J. D., and MARKOWITZ, S. S.,J. inorg. Nucl. Chem. 26, 907 (1964).

22 - SNELL, A. H. Phys. Rev. 51, 143 (1937).

23 - DUBRIDGE, L. A., BARNES, S. W., and BUCK, J. H., Phys. Rev. 51, 995 (1937).

24 - POOL, M. L., CORK, J. M., and THORNTON, R. L., Phys. Rev. 52, 239 (1937).

25 - YASAKI, T. and WATANABE, S., Nature, Lond. 141, 787 (1938).

26 - VOLKER, J. F., HODGE, H. C., WILSON, H. J. and WOORHIS, S. N., VAN, J., Biol. Chem. 134, 543 (1940).

27 - VOLKER, J. F., SOGNNAES, R. F., and BIBBY, B. G., Am. J. Physiol. 132, 707 (1941).

28 - BERNSTEIN, R. B., and KATZ, J. J., Nucleonics, 11 (10) 46 (1953).

29 - BELCARCZYK, L., and LANZEL, E., Atomkernenergie, 8, 404, (1963).

30 - FELIX, F. W., PARRWITZ, D., and SZABO de BULS, E., Production and Use of Short-Lived Radioisotopes from Reactors, Vol. I, p. 105, IAEA, Vienna (1963).

31 - STRANKS, D. R., Inorganic Syntheses, Vol. VII, p. 150 Mc Graw-Hill, NEW-YORK (1963).

32 - GARRISON, W. M., and HAMILTON, J. G., Chem. Rev. 49, 258 (1951).

33 - MYERS, H. M., HAMILTON, J. G., and BECKS, H. J., dent. Res. 31, 743, (1952).

34 - MURIN, A. .N., NEFEDOV, V., D., and YUTLANDDOV, I. A., Usp. Khim. 24, 527 (1955).

35 - CARLSON, C. H., SINGER, L., SERVICE D. H., and ARMSTRONG, W. D., Int. J. appl. Radiat. Isotopes, 4, 210 (1959).

36 - HARDWICK, J. L., FREMLIN, J. H., and MATHIESON, J., Br. dent. J., 104, 47 (1958).

37 - SAITO, K., NOZAKI, T., TANAKA, S., FURUKAWA, M., and CHENG, H., Int. J. appl. Radiat. Isotopes 14, 357, (1963).

38 - ASKENASY, H. M., ANBAR, M., LAOR, Y., LEWITUS, Z., KOSAKY, I., Z. and GUTTMANN, S., Am. J. Roentg. 88, 350 (1962).

39 - BOURNE, G. H. : The Biochemistry and Physiology of Bone. P. 293, NEW-YORK, Academic Press, 1956.

40 - APPELGREN, L. E., ERICSSON, E., and ULLBERG, S., : A comparison of the Distribution of radioactive Fluorine and Calcium by Use of Double-Isotope Autoradiography. Acta Physiol. Scand., 53, 339, (1961).

41 - HODGE, H. C., The significance of the skeletal deposition of fluoride. Metab. Interrelations. Trans. Conf. 4, 250-262, 1952.

42 - HUGGINS, C., and B. H., BLOCKSOM, Jr., Changes in outlying bone marrow accompanying a local increase of temperature within physiological limits. J. Exptl. Med. 64, 253-274 (1936).

43 - NEUMAN, W. F., and M. W., NEUMAN, The Chemical Dynamics of Bone Mineral. Chicago, Univ. of Chicago Press, (1958).

44 - RAY, R. D., R. AOUAD, and J. GALANTE, Isotope studies of the circulatory dynamics of bone. Symp. Soc. Intern. Chir. Ortho. Traumatol. 1, 6-9 (1963).

45 - ROOT, W. S., The flow of blood through bones and joints Handbook of physiology. Circulation. Washington, D. C. Am. Physiol. Soc., sect. 2, Vol. II, Chapt. 47 1963, p. 1651-1665.

46 - ASHKENAZY, H. H., Amer. J. ROENTGEN, 1962, 88, 35.

S O D I U M

Elément stable $^{23}_{11}$ Na

PHYSIQUE .

Parmi les isotopes fournis par le cyclotron, nous en utilisons deux en Médecine, le ^{22}Na β^+ et de demi-vie très longue, 2, 6 ans, et le ^{24}Na β^- de demi-vie 15 H.

TABLEAU DES ISOTOPES DU SODIUM

Radio élément	*1/2 vie*	*Mode de décroissance*	*Energie de la radiation*	*Production*
Na^{22}	2.6 y	β^+	β^+ 0.542	^{24}Mg (d,α)
Na^{24}	15 H	β^-	β^- 1.39, 4.14	$^{23}Na(dp)^{26}Mg(d\alpha)$
			γ 1.38, 2.76	$^{27}Al(dp\alpha)^{27}Al$ (p2n)

Nous voyons, par ces réactions, que les cibles à envisager sont ^{23}Na , ^{24}Mg, ^{26}Mg, ^{27}Al.

CHIMIE .

Le sodium , qui compose 2, 83% de l'écorce terrestre, est à l'état 23 dans la nature . Le métal est mou et fond à 97, 5°C. Il s'altère rapidement à l'air, il doit être conservé dans un liquide comme le kérosène . Il brûle à l'air avec une flamme jaune et réagit violemment avec l'eau . Il s'unit directement avec les halogènes, le soufre, le sélénium et le télurium .

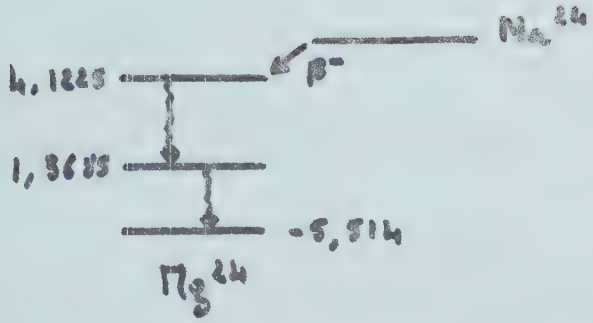
LES COMPOSES DU SODIUM .

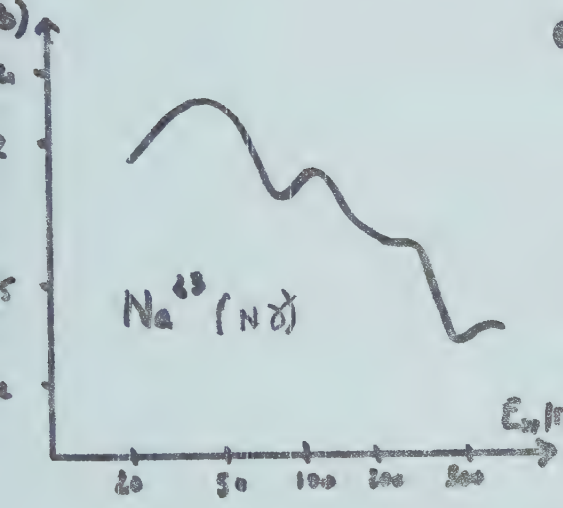
- Na H est formé en chauffant le Na par l'hydrogène.

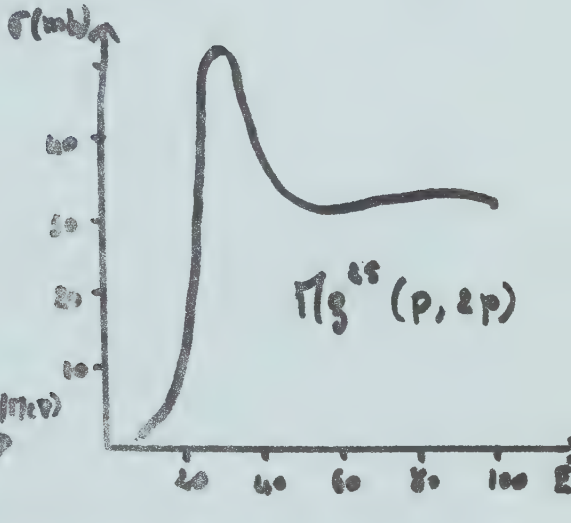
- Na_2O et $Na_2 O_2$, le premier est obtenu en chauffant le sodium en présence d'un excès de métal, ou en chauffant un mélange d'azide de sodium $Na N_3$ et de nitrate de sodium à 280°C. Le second est obtenu en brûlant le métal en présence d'un excès d'air ou d'oxygène . A 0°C, Na_2O_2 réagit avec de l'alcool pour donner $Na HO_2$.

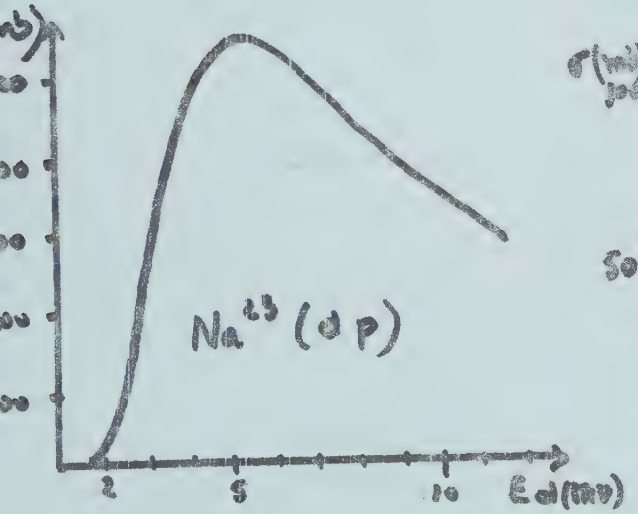
- Na Oh est formé par l'action de l'hydroxyde de calcium sur des carbonates de sodium .

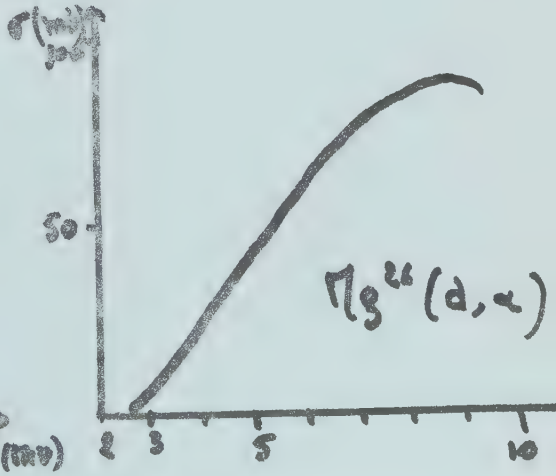
- Les composés azotés : le sodium Na_3N est formé en faisant réagir Na et N_2 dans l'atmosphère d'une décharge électrique . L'azide de sodium $Na N_3$ peut être formé en faisant passer l'oxyde nitreux N_2O sur NH_2 Na à 190°C . Le nitrate de sodium $Na NO_3$ est formé par cette action de HNO_3 sur le Na . Ce nitrate est hygroscopique, par contre, chauffé à 400°C , il se transforme en nitrite $Na NO_2$.


Na^{24}
4,1225
β^-
1,3685
-5,514
Mg^{24}


$Na^{23}(N\gamma)$
E_N(MeV)
20
50
100
200
500


σ(mb)
$Mg^{25}(p,2p)$
20
40
60
80
100


$Na^{23}(d,p)$
2
5
10
E_d(MeV)


50
$Mg^{26}(d,\alpha)$
2
3
5
10

LES DERIVES SOUFRES DU SODIUM .

Le métal réagit directement avec le soufre pour donner $Na_2 S$ et $Na_2 S_2$. En atmosphère saturée par $H_2 S$, il se forme Na HS .

En chauffant à 150°C Na Cl avec un excès de H_2SO_4 , on obtient le sulfate acide de sodium Na HSO_4 . Ce dernier chauffé à 400°C, donne le sulfate neutre $Na_2 SO_4$. Le thiosulfate, quant à lui, est préparé en chauffant le sulfite $Na_2 SO_3$ en présence de soufre . Na HSO_3 est formé en saturant une solution de carbonate de sodium avec SO_2 , le bisulfite $Na_2 SO_3$ en dérive en rajoutant un excès de carbonate de sodium .

LES DERIVES HALOGENES .

Par action directe, on obtient Na Cl, Na F, Na Br, Na I. En faisant passer les différents gaz sur du métal à chaud, on obtient des hypohalogénites , des halogénates et des perhalogénates .

LES COMPOSES PHOSPHORES .

En ajoutant l'acide phosphorique, on obtient différents phosphates tels Na $H_2 PO_4$, $Na_2 H$, PO_4, $Na_3 PO_4$. En chauffant, on obtient les pyrophosphates $Na_4 P_2 O_7$ et $Na_5 P_3 O_{10}$.

LES CARBONATES DE SODIUM .

En faisant agir CO_2 sur Na OH, on obtient Na HCO_3 et $Na_3 CO_3$.

LES CYANURES DE SODIUM .

En faisant agir du gaz ammoniac sec sur un mélange sodium-charbon actif, on obtient Na CN.

AUTRES COMPOSES DU SODIUM .

Nous citerons :

$Na_2 Mn O_4$ ($Mn O_2$ + Na OH)

$Na_2 Cr O_4$ (Cr_2O_3 + Na OH)

$Na Sb (OH)_6$ (solution sodée +sel d'antimoine)

$Na_2 Si F_6$ ($H_2 Si F_6$ + Na OH)

$Na BO_2$, $3H_2O$, H_2O_2 (précipité Borax + $Na_2 O_2$)

$C_6 H_5 ONa$ (acide phénolique +Na OH)

LES MODES DE SEPARATION .

PRECIPITATION .

BERZELIUS (1) et SMITH (2) suggèrent l'emploi du mélange HF - $HCl O_4$ - $H_2 SO_4$ pour séparer le sodium des autres métaux . Les sulfates alcalins ainsi obtenus sont transformés en chlorures .

Le magnésium qui interfère peut être enlevé par formation de phosphate ammonium de magnésium (3). On sépare facilement Na et K par les chlorophatinates (4-7) . Les perchlorates de Na sont solubles dans un mélange alcool butylique et acétate d'éthyle, ou dans une solution alcool éthylique et $HCl O_4$ 0,2% (8-12) . Le magnésium interfère un peu . La précipitation d'un acétate triple $Na Zn (UO_2)_3 (C_2 H_3 O_2)_9 6H_2O$ permet de séparer le sodium . L'acide fluoroborique permet de séparer magnésium sodium et magnésium aluminium (17) .

ELECTROLYSE .

Par lélectrolyse, en solution acide, avec une cathode en mercure, les alcalins restent en solution, les éléments tels l'aluminium, se déposent .

SEPARATIONS PAR SOLVANT .

Les chloroplatinates alcalins sont solubles à 80% dans l'alcool éthylique (4-7, 13-16) . Nous avons déjà cité la séparation des perchlorates .

SEPARATIONS CHROMATOGRAPHIQUES .

Une colonne avec des absorbants organiques peut être utilisée (association terre de diatomée et sulfate de baryum en milieu acide) pour séparer Na- Mg (18) . Les colonnes échangeuses d'ions sont utilisées : soit en milieu HCl (0, 15 M) avec une Dowex 50 (16 bis), soit en milieu HCl 0, 70 M (19) avec cette même résine, soit avec une résine amberlite IR-100. Les résines échangeuses de cations sont aussi employées pour séparer Na Mg (20) . Les complexes, avec l'acide uramildiacétique et l'EDTA sont séparés par une résine sulfonique pré-traitée avec une dimathylamine , ou avec une Dowex 1 (21-22) . La séparation sur papier avec, comme solvant, l'acide acétique 2N- Ethanol permet la séparation Mg - Na (23-26) .

Sont aussi utilisées la chromatographie sur papier avec un mélange propanol-methanol (27-28) et l'association précipitation chromatographie (29-30) . On chauffe le mélange Na Mg pour former MgO et le sodium est élué par un mélange H_2O - éthanol .

DISSOLUTION DE L'ECHANTILLON .

La meilleure dissolution se fait avec HF - $H_2 SO_4$, le fluor en excès est évacué par distillation . En chauffant une poudre par un mélange chlorure d'ammonium et carbonate de calcium, les métaux alcalins se transforment en chlorures . Des mélanges d'acides peuvent être utilisés pour provoquer la dissolution , HCl - HF (33) , HNO_3 - $H_2 SO_4$, HNO_3 HCl O_4 (31-32) .

SEPARATIONS .

1°- Séparation de IRWIN, GRUVERMAN, KRUGER , Mg-Na (Int. J. of App. Rad. and Isot. (1959), vol. 5, pp. 21-31) .

Avec des deutons de 14 Mev, on peut effectuer ^{24}Mg (d, α) ^{22}Na et ^{26}Mg (d, α) ^{24}Na .

D'autres réactions peuvent se former :

^{25}Mg (d, n) ^{26}Al

^{26}Mg (d, 2n) ^{26}Al

L'aluminium 26, de demi-vie 7, 4 10^5 ans doit être absolument séparé .

Composition de la cible en magnésium naturel:

Mg 24	78, 70 %
Mg 25	10, 13 %
Mg 26	11, 17 %

Cette séparation conduit à une extraction du magnésium cible d'une part et de l'aluminium parasite . Le premier est écarté par précipitation avec NH_3 et ce qui est résiduel par échange d'ions, le second est entraîné par Be $(OH)_2$.

Le rendement de cette séparation est excellent (96%) et le temps requis pour la mener à bien est de 10 heures .

- Dissoudre la cible dans un faible volume de HCl (25ml)
- Ajouter 25 mg de Ba entraîneur . La solution est amenée au rouge avec NH_4 OH en présence de rouge de méthyle .
- Après refroidissement $Ba(OH)_2$ est séparé par centrifugation .
- La solution surnageante est évaporée et saturée de NH_3 gazeux, dans un bain de glace $Mg(OH)_2$ précipite, il est récupéré sur verre fritté par filtration sous vide.
- On effectue trois additions de NH_4 OH de manière à bien provoquer la précipitation totale .
- Le précipité est évaporé à siccité, on ajoute 25 ml de NHO_3 et on évapore de nouveau presque à sec . NH_4Cl est ainsi éliminé .
- On ajoute 25 ml d'eau .
- Cette solution est passée sur colonne Dowex 50 conditionnée à pH 9 avec NH_4 OH 2N avec un débit de 0, 3 ml/min/cm^2 . La colonne est lavée avec 200 ml d'eau . Le Na est élué avec HCl 0, 35 N .
- Cet éluat est traité à la chaleur, puis par HNO_3 pour éliminer NH_4 Cl .

2°- Séparation de PLUMB et SILVERMAN Al/Na . (Nucléonic 12, n°12, 29 (1954) 3 heures .

Les réactions ^{27}Al (d, p, α) et ^{27}Al (p, 2n) permettent d'obtenir le ^{24}Na .

- L'échantillon est dissous dans HCl et H_2O_2 en présence de 5 mg de Na entraîneur (Na Cl) .
- Le sodium est précipité en tant qu'acétate d'uranyl, de zinc et de sodium .

- Le précipité accueilli est redissous dans l'eau chaude.
- La solution est replacée en milieu acide, on ajoute du cuivre, et on précipite Cu S par H_2S , ce qui assure une co-précipitation .
- Après avoir écarté le sulfure de cuivre, le Na est de nouveau précipité par l'acétate de zinc uranyl et pour être remis en solution, dans l'eau chaude .

3°- Séparation de ATCHISON et BEAMER.
(Anal. Chem. 28, 237 (1956) -).

^{23}Na (d, p) ^{24}Na est la réaction type .

Nous effectuons cette réaction en présence de magnésium parasite .

- l'échantillon est dissous dans 16 ml de HCl 12 M, avec 60 mg de K et 80 mg de Na entraîneurs et 10 ml d'eau.
- On place l'échantillon à évaporation pour éliminer l'excès d'acide .
- Dilué à 75 ml , on ajoute à l'échantillon 13 ml de n butylamine .
- Après centrifugation, le liquide clair est passé sur papier filtre . Le liquide est évaporé pour éliminer le chlorure d'amine sous courant d'azote .
- On ajoute ensuite 2 ml de HNO_3 16M et on évapore à siccité .
- On ajoute 5 ml de HCl O_4 à 70% et on évapore des fumées denses . On sépare le perchlorate de K par traitement à l'acétate d'éthyle .
- Après avoir écarté le précipité, on ajoute l'alcool n-butylique, on évapore pour éliminer l'acétate d'éthyle en excès .
- On précipite le sodium en Na Cl en faisant passer HCl gazeux dans la solution d'alcool n butylique .

- Le précipité est collecté, séché à 110°C, pendant 10 mn puis porté à 600°C pendant 5mn.
- Le précipité pourra être remis en solution aqueuse .

APPLICATIONS MEDICALES .

Le sodium radioactif est utilisé pour l'étude des métabolismes hydrominéral, c'est-à-dire sa détermination dans l'organisme, le volume apparent de la distribution du traceur et le calcul du sodium échangeable ((34- 35 , 36-44) . Il est aussi utilisé pour connaître le débit circulatoire périphérique (45-48) ainsi que pour le débit cardiaque et sa vitesse circulatoire (49-50) .

R E F E R E N C E S

1 - BERZELIUS, J. J., Pogg. Ann. 1, 169, (1824).

2 - SMITH, J. L., Am. J. Sci. 50 (2), 269 (1871).

3 - IBID, P., 468.

4 - ARCHIBALD, E. H., WILCOX, W. G., and BUCKLEY, B. G., J. Am. Chem. Soc. 30, 747 (1908).

5 - BRAUNER, B., Collection Czechoslov. Chem. Communs. 2, 442, (1930).

6 - O'LEARY, W. J., and PAPISH, J., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 6, 107 (1934).

7 - ADAMS, M. F., and JOHN, J. L. S., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 17, 435 (1945).

8 - WILLARD, H. H., and SMITH, G. F., J. Am. Chem. Soc. 44, 2816 (1922).

9 - SMITH, G. F., J. Am. Chem. Soc. 45, 2072 (1923).

10 - SMITH, G. F., J. Am. Chem. Soc. 47, 762 (1925).

11 - SMITH, G. F., and ROSS, J. F., J. Am. Chem. Soc. 47, 1020, (1925).

12 - LEJEUNE, G., Compt. rend. 227, 434 (1948).

13 - WELLS, R. C., and STEVENS, R. E., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 9, 236 (1937).

14 - WILKINSON, G., and GRUMMITT, W. E., Nucleonics 9, n° 3, 55 (1951).

15 - WILLARD, H. H., and KIEHL, H., Advanced quantitative analysis, 252 - 77, Van Nostrand, NEW-YORK (1943).

16 - YAMAGATA, N., and TAJIMA, E., Bull. Chem. Soc. Japan 30, 676 (1957).

16 bis - CIMERMAN, C., and RZYMOWSKA, C. J., MIKROCHEMIE, 20, 129 (1936).

17 - MANASEVIT, H. M., Anal. Chem. 27, 81 (1955).

18 - ERLENMEYER, H., and SCHOENAUER, W., Helv. Chim. Acta 24, 878 (1941).

19 - BOUCHEZ, R., and KAYS, G., Compt. Rend. 227, 1222, (1948).

20 - SUTTON, W. J. L., and ALMY, E. F., Chemical abstracts 48, 1594d (1954).

21 - BUSER, W., Helv. Chem. Acta 34, 1635 (1951).

22 - NELSON, F., J. Am. Chem. Soc. 77, 813 (1955).

23 - SEILER, H., SORKIN, E., and ERLENMEYER, H., Helv. Cim. Acta 35, 2483 (1952).

24 - GORDON, H. T., and HEWEL, C. A., anal. Chem. 27, 1471 (1955).

25 - POLLARD, F. D., Mc OMIE, J. F. W., and MARTIN, J. V., analyst 81, 353 (1956).

26 - SOMMER, C., Z. anal. Chemie 151, 336 (1956).

27 - SAKAGUCHI, T., and YASUDA, H., Chem. Abstracts 46, 3452i (1952).

28 - TRISTRAM, D. R., and PHILLIPS, C. S. G., J. Chem. Soc. 1955, 580.

29 - BOUISSIERES, G., and LEDERER, M., Bull. soc. Chim. France 1952, pp. 904-910.

30 - LEDERER, M., anal. Chim. Acta 8, 134 (1953).

31 - YAMAGATA, N., and YAMAGATA, T., Bull. Chem. Soc. Japan, 31 (9), 1063 (1958).

32 - YAMAGATA, N., YAMAGATA, T., MATSUDA, S., TAJIMA, E., WATANAKE, S., anal. Abs. 6 (5), 1849 (1959).

33 - GEIGER, E. C., Anal. Chem. 31, 806 (1959).

34 - BIRKENFELD, L., W. et Coll. Total excangeable sodium total exchangeable potassium and total body water in oedematous patients with cirrhosis of the liver and congestive heart failure. J. Clin. Invest., 1958, Vol. 37, 687.

35 - FARBER, S. J., et SOBERMAN, R., J. Total body water and total exchangeable sodium in oedematous states due to cardiac, renal on hepatic diseases. J. Clin. Invest., 1956, Vol. 35, 779.

36 - ROBINSON, C. V., et Coll. An improved method for simultaneous determination of exchangeable body sodium and potassium. J. Clin. Inverst., 1955, vol. 34, 134.

37 - O'MEARA, M. P., et Col. Equilibration of radiosocium (Na^{24}), radiopotassium (K^{42}) and deuterium (D^2O) in hydropic human subjects. J. clin. Invest., 1957, vol. 36, 784.

38 - DEMANET, J. C., et Coll. Etude du sodium et du potassium échangeables par le Na^{24} et le K^{42} en clinique. SCHWEIZ. Med. WOCHENSCHR., 1958, Vol. 88, 1180.

39 - FLEAR, C. T. G., et Coll. The simultaneous determination of total exchangeable sodium and potassium and its significance with particular reference to congestive cardiac failure and the steatorrhoea syndrome. Clin. Sci., 1958, vol. 17, 81.

40 - JAMES, A. H., et Coll. Body sodium and potassium. I. Simultaneous measurement of exchangeable sodium and potassium in man by isotope dilution. Metabolism, 1954, vol. 3, 313.

41 - AIKAWA, J. K., et FITZ, R. H., Alterations in exchangeable sodium content, "sodium 24 space" and body weight during the treatment of congestive failure. Circulation, 1955, vol. 12, 897.

42 - DEMANET, J. C., et Coll. Etude des variations du sodium échangeable par le ^{24}Na au cours du traitement des oedèmes. Comparaison avec la méthode des bilans. SCHWEIZ. med. WOCHENSCHR., 1958 vol., 88, 1185.

43 - MILLER, H., et WILSON, G. M., The measurement of exchangeable sodium in man using the isotope ^{24}Na. Clin. Sci., 1953, vol. 12, 97.

44 - EDELMAN, I. S., et Coll. Body sodium and potassium. IV. The normal total exchangeable sodium ; ist measurement and magnitude Metabolism, 1954, vol. 3, 530.

45 - SMITH, B. C., et QUIMBY, E. H., The use of radioactive sodium as a tracer in the study of peripheral vascular disease. Radiology, 1945, vol. 45, 335.

46 - KETY, S. S., Measurement of regional circulation by the local clearance of radioactive sodium. Amer. Heart, J., 1949, vol. 38, 321.

47 - FRIEDELL, M. T., et Coll. Radioactive isotopes in the study of peripheral vascular disease. Arch. Int. Med., 1949, vol. 83, 608.

48 - PABST, H. W., Methoden und Ergebnisse des studiums der peripheren zirkulation mit radioaktiven isotopen. Strahlentherapie, 1959, vol. 46, 358.

49 - HUBBARD, J. P., et Coll. Velocity of blood flow in infants and young children, determined by radiosodium. J. Clin. Invest., 1942, vol. 21,613.

50 - WRIGHT, H. P., et OSBORN, S. B., Effect of posture on venous velocity measured with ^{24}Na Cl. Brit. Heart J., 1952, Vol. 14, 325.

MAGNESIUM

Elément stable : $^{24}_{12}Mg$

PHYSIQUE .

Composition du Magnésium naturel .

Mg 24 ..... 78, 70 %
Mg 25 ..... 10, 13 %
Mg 26 ..... 11, 17 %

Les radionucléides du Magnésium obtenus à partir du cyclotron et exploitables sont :

TABLEAU DES ISOTOPES DU MAGNESIUM OBTENUS AU CYCLOTRON

Nucléide	*1/2 vie*	*Radiations β*	*Radiations γ*	*Mode de préparation*
Mg^{27}	9.45 mn	1.75 Mev β^-	1.015 Mev	Mg^{16} (t p)
		58 %		Mg^{26} (n γ)
		1.59 Mev β^-	0.834 Mev	Mg^{26} (d, p)
		42 %		
Mg^{28}	21.1 H	0.42 Mev β	1.34 Mev 70%	Al^{27} (α 3p)
		100 %	0,40 30%	Mg^{26} (t p)
			0,94 30%	Mg^{26} (α 2p)
			0.031 100%	

CHIMIE

GENERALITES .

La radiochimie du Magnésium est très peu fournie car jusqu'en 1953, le Mg 28 était inconnu (1) et son homologue 27, de demi-vie 9, 3 mn, ne permettait pas des études très précises .

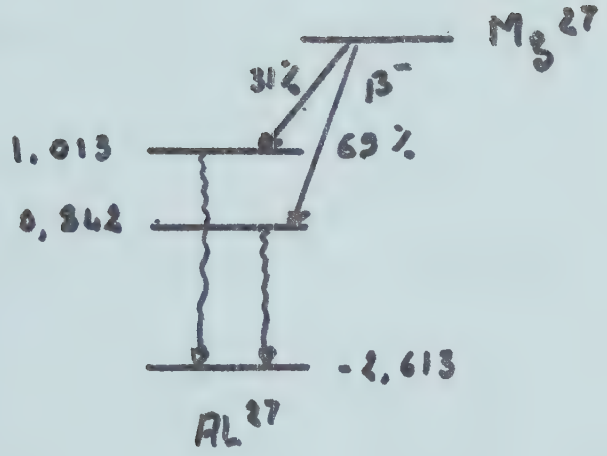
LES SELS SOLUBLES DU MAGNESIUM .

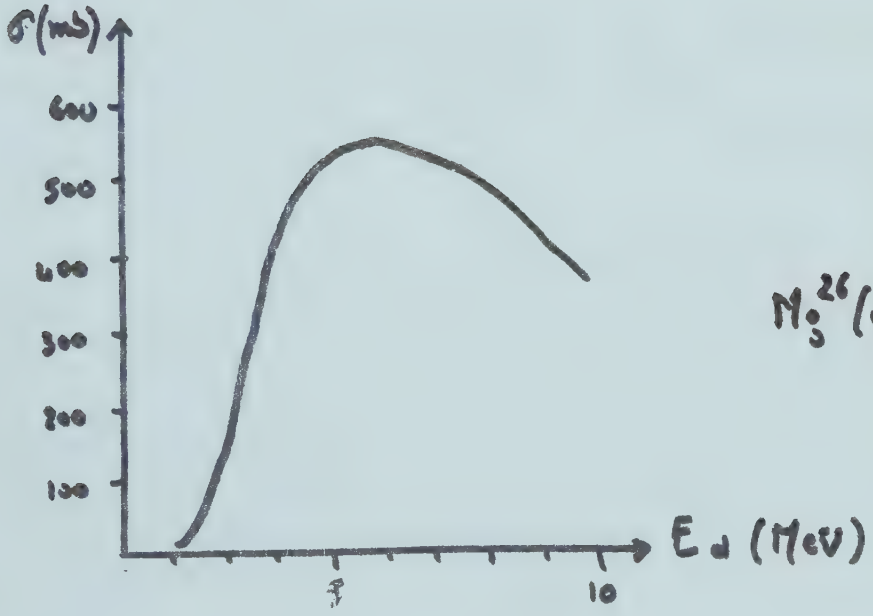
Les sels communs sont solubles dans l'eau, tels, par exemple : les acétate, benzoate, bromate et bromure , chlorate, perchlorate et chlorure, chromate, citrate, ferrocyanure, iodate et iodure, permanganate, molybdate, nitrate, sulfate et thiosulfate . Carbonate et Hydroxydes sont solubles en présence d'ion ammonium, arseniate et oxalate en milieu acide . Certains possèdent un caractère de solubilité assez faible, tel le fluorure (8 mg/100 ml) .

DES SELS INSOLUBLES DU MAGNESIUM .

Nous citerons cinq de ces sels qui nous paraissent principaux :

- $Mg\ NH_4\ PO_4,\ G\ H_2O$ (Précipitation HPO_4^- en milieu ammoniacal)
- $Mg\ (OH)_2$ (précipité en présence d'alcalins forts)
- $Mg\ CO_3$ (précipité avec un carbonate alcalin)
- $Mg_2\ C_2\ O_4\ ,\ 2\ H_2\ O$ plus soluble que les trois précédents .
- 8 hydroxiquinoléate, $2\ H_2O$, absolument insoluble .


Mg^{27}
31 %
β^-
69 %
1,013
0,842
-2,613
AL^{27}


σ(mb)
600
500
400
300
200
100
5
10
E_d (MeV)

$Mg^{26}(d,p)\,Mg^{27}$

- Précipitation de Mg. NH_4. PO_4, 6 H_2O

A une solution acide magnésienne, on ajoute en excès de $(NH_4)_2$ HPO_4 . Après être repassé en milieu alcalin, le mélange est laissé à froid et précipite lentement.

- Précipitation de Mg $(OH)_2$ (2)

Solubilité : 3,4 10^{-11}

En milieu Na OH, le Magnésium forme un radiocolloïde . Fe $(OH)_3$ sera un bon entraîneur de l'hydroxyde de magnésium .

- Précipitation de Mg CO_3 (5)

On prépare une solution de carbonate d'ammonium à saturation, 18 ml de NH_4 OH, 75 ml d'eau, 95 ml d'éthanol à 95% .

Le magnésium est dissous dans un volume de 50 ml additionné de 50 ml d'éthanol à 95% . Cette solution est ajoutée à 50 ml de la solution carbonatée .

On agite 5 mn puis on laisse le mélange se reposer .

- La précipitation de Mg_2 C_2 O_4 , $2H_2$ O (4)

Une solution de magnésium de 15 ml est placée dans un becher . On ajoute 75 ml d'acide acétique glacial, suivi de 10 ml d'acide acétique glacial contenant un gramme d'acétate d'ammonium . Puis on ajoute 1,5 ml d'oxalate d'éthyle et on agite vigoureusement . Après un chauffage à 100° C, prolongé de 2 à 3 H, à température plus douce, le précipité s'est formé . Avant filtration, on ajoute avec précaution 5 ml d'acide acétique à 85% saturé en oxalate d'ammonium .

- La précipitation du Magnésium avec la 8 hydroxy-quinoléine .

Cette précipitation est quantitative et ne donne aucune précipitation en présence de Ba et Sr (3) . Seul le Ca précipite avec Mg, mais le premier est redissous en milieu acide acétique dilué .

LES COMPLEXES DU MAGNESIUM

De nombreux agents organiques forment des complexes avec le Magnésium, nous citerons . EDTA (40 gK: 8, 69) Oxalate (2, 80) Succinate (0, 98), de tartrate (1, 36), sulfate (2, 20), trimetaphosphate (3, 34) .

LE MAGNESIUM ET LES SOLVANTS D'EXTRACTION.

Le Magnésium anhydre se dissout dans les solvants organiques oxygénés (alcools, acétone, éthers) : par la coordination du métal à l'oxygène . Mais ces solvants sont instables dans l'eau et il semble qu'aucune extraction puisse être ménagée par ce moyen .

LE MAGNESIUM ET LES RESINES

Les résines échangeuses de cations fixent solidement le magnésium, l'éluant est un agent complexant ou acide, MILTON et GRUMMITT utilisent la Dowex 50 et comme éluant HCl ou le lactate d'ammonium (6).

En milieu chlorhydrique, KRAUS utilise une résine échangeuse d'anion (Dowex 1) (7) .

Le magnésium métal se montre soluble en milieu acide .

1°- Séparation Al-Mg, de AMALDI, d'AGOSTINO, FERMI, PONTECORVO, RASETTI, SEGRE (London, Proc. Roy. Soc. 149 A 522 (1935) .

En 1935, seul le magnésium 27 était connu et, cette technique est très rapide , ^{27}Al (n p) ^{27}Mg, donne donc une séparation Al-Mg . La cible en aluminium est dissoute dans Na OH, $Mg(OH)_2$ précipite après addition d'entraîneur $Mg Cl_2$.

Cette technique fait figure d'ancêtre dans la radiochimie du magnésium .

2°- Séparation du Mg 27 de SCHMITT, ELEHY, GOGHOR (Non publié) .

$$^{26}Mg \ (n\gamma) \ ^{27}Mg$$

$$^{26}Mg \ (d\ p) \ ^{27}Mg$$

Le magnésium, comme le zinc, le manganèse et le cuivre, est déterminé par activation neutronique dans le sang (plasma ou cellules) .

Que ce soit une cible métallique ou un échantillon biologique, la séparation est la même .

- L'échantillon reçoit 10 mg d'entraîneurs Cu, Zn, Mn, la solution est mélangée et laissée au repos 5 mn.
- Ajouter doucement 15 gouttes de HCl concentré quand il s'agit de sang pour éliminer les protéines .
- Ajouter 3 ml de Na OH 12N pour précipiter $Mg(OH)_2$
- Dissoudre le précipité dans 10 gouttes de HCl. Porter le volume à 8 ml et ajouter 20 gouttes de solution $NH_4 Cl$ 2M . Ajouter $NH_4 OH$ 6N jusqu'à ce que le papier indicateur pH montre la neutralité, puis trois gouttes en excès .

- Chauffer la solution doucement .
- Ajouter 20 gouttes de $(NH_4)_2S$ en solution saturée . Agiter en tournant pendant une minute pour précipiter Mn S et Cu S .
  Centrifuger et décanter sur un papier filtre à pores fins .
- Au filtrat, ajouter 2 ml de Na OH 12N et précipiter $Mg(OH)_2$.
  Centrifuger et décanter la solution .
- Dissoudre $Mg(OH)_2$ avec 6 gouttes de HCl concentré, amener la solution à 10 ml.
- Ajouter 10 gouttes de Cu entraîneur (10 mg/mC) agiter en tournant et ajouter environ 5 ml de Mannitol (20 g/100 ml d'eau) et 2 gouttes d'indicateur . Rendre la solution basique avec Na OH 12N, $Mg(OH)_2$ précipité .
- On dissout le précipité obtenu dans 6 gouttes de HCl concentré, on amène le volume à 4 ml.
- Après avoir filtré, la solution de ^{27}Mg est comptée sur sa raie γ de 843 Kev.

3°- Séparation de STANG, TUCKER, DOERING, WEISS, GREENE, BANKS .

^{28}Mg BROOKHAVEN (Radioisotopes in Sciences, vol. 1, Première conférence de l'Unesco à Paris (1957) .

Le magnésium 28 est un radioisotope important pour la recherche médicale . Il est produit avec des activités spécifiques de l'ordre de millicurie/g dans un flux de neutrons d'environ 3×10^{12} n/s cm^2 . L'irradiation de feuilles de 0,25 mm d'épaisseur faites d'un alliage de magnésium naturel avec du lithium enrichi à 95% en ^6Li .

Les réactions nucléaires sont $^{6}Li\ (n, t)^{4}\ He$ et $^{26}Mg\ (t, p)\ ^{28}Mg$.

$$^{28}Mg \xrightarrow[T\ 1/2 : 21,3\ H]{\beta^-} {}^{28}Al \xrightarrow[T\ 1/2 : 2,30mn]{\beta^-} {}^{28}Si\ (stable)$$

L'énergie des tritons naissants est de 2, 73 Mev suffisante pour la barrière de potentiel $^{26}Mg\ (t, p)\ ^{28}Mg$ qui est de 2, 58 Mev x $\frac{29}{26}$ = 2, 88 Mev car il faut tenir compte du champ coulombien du noyau de ^{26}Mg et de la possibilité "tunnel" de la particule au travers de cette barrière .

- La cible est dissoute dans l'eau en présence de Na OH 12N, $Mg(OH)_2$ précipite .
- Le précipité recueilli est ensuite lavé à l'eau froide .
- $Mg(OH)_2$ est redissous dans HCl, F^- est ajouté comme entraîneur puis la solution est portée à ébullition pour éliminer Li F .
- Après avoir ajouté Na Cl, et en égal volume HCl concentré et $C_2 H_5 OH$, la solution est filtrée pour éliminer ^{24}Na (parasite) .
- Le filtrat est dilué et on ajoute Fe^{3+} entraîneur . On ajoute Na OH (Bromecresol vert) et $Fe(OH)_3$ formé est centrifugé afin d'éliminer des traces de ^{64}Cu et ^{59}Fe .
- Dans un excès de Na OH, $Mg(OH)_2$ est précipité après filtration et deux lavages à l'eau, on le dissout dans HCl .
- Le rendement chimique est de 95 % .

APPLICATIONS MEDICALES (8-12) .

Le magnésium encore peu utilisé en investigation isotopique est un élément mal connu de l'organisme . Déjà ont été faites des études métaboliques et la mesure du magnésium échangeable .

R E F E R E N C E S

1 - R. K. SHELINE and N. R. HOHNSON, Phys. Rev. 89, 520 (1953).

2 - H. R. HAYMOND, J. Z. BOWERS, W. M. GARRISON and J. G. HAMILTON, J. Chem. Phys. 18, 1119 (1950).

3 - "Organic Analytical Reagents", Vol. I, p. 271, F. J. WELCHER, D. VAN NOSTRAND Co., Inc., NEW-YORK, 1947.

4 - L. GORDON and E. R. CALEY, Anal. Chem. 20, 560, (1948).

5 - "Applied Inorganic Analysis", p. 634, W. F. HILLEBRAND, G. E. F. LUNDELL, H. A. BRIGHT and J. I. HOFFMAN, Znd edition, JOHN WILEY and Sons, Inc., NEW-YORK, 1953.

6 - G. M. MILTON and W. E. GRUMMITT, Can. J. Chem. 35, 541 (1957).

7 - For references to a long series of papers on anion exchange seraprations of metals see F. NELSON, R. A. DAY, Jr and K. A. KRAUS, and F. NELSON, Prof. Int. Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1955, Paper 837, Vol. 7, 113, (1956).

PHOSPHORE

Elément stable $^{31}_{15}P$

PHYSIQUE .

LES ISOTOPES DU PHOSPORE OBTENUS AU CYCLOTRON

Isotopes	*1/2 vie*	*Mode de décroissance*	*Energie de la radiation en Mev.*	*Mode de Production*
$_{p}{}^{29}$	4,6 s.	β^+	γ 1.28, 2.42	^{24}Si (pn)
				^{28}Si (dn)
$_{p}{}^{30}$	2,55mn	β^+	β^+ 3.4	^{27}Al (αn)
			γ faible %	^{29}Si (dn)
				^{30}Si (pn)
				^{28}Si (^{3}Hep)
				^{32}S (dα)
$_{p}{}^{32}$	14,3 j.	β^-	β^- 1.70	
			γ faible %	^{31}p (dp)
				^{30}Si (dγ)
				^{30}Si (He^3 p)
				^{34}S (d α)
				^{35}Cl (dpα)

CHIMIE .

Le phosphore existe sous trois formes allotropiques , le phosphore blanc obtenu à une température de distillation de 44°C qui peut brûler spontanément à l'air, le phosphore rouge obtenu en chauffant le précédent à l'abri de l'air à une température de 250°C et le phosphore noir obtenu en chauffant la variété blanche à 200°C sous une pression de 13 atmosphères .

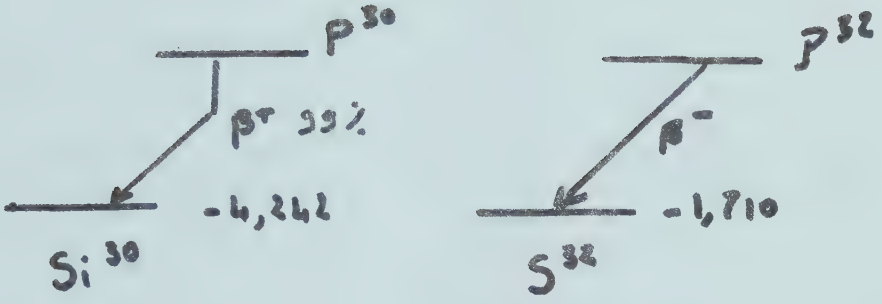
Les stades d'oxydation du phosphore sont : -3 -2 +1 +2 +3 +4 et +5 , ce dernier étant le degré le plus courant . Les composés du phosphore sont nombreux, nous citerons :

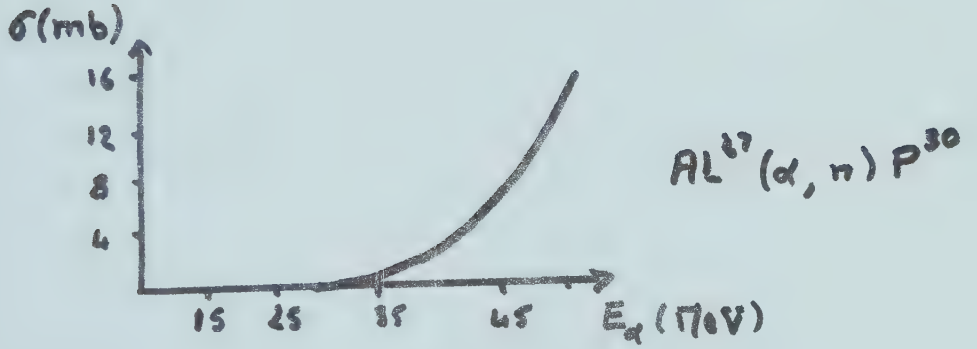
LES DERIVES HYDROGENES :

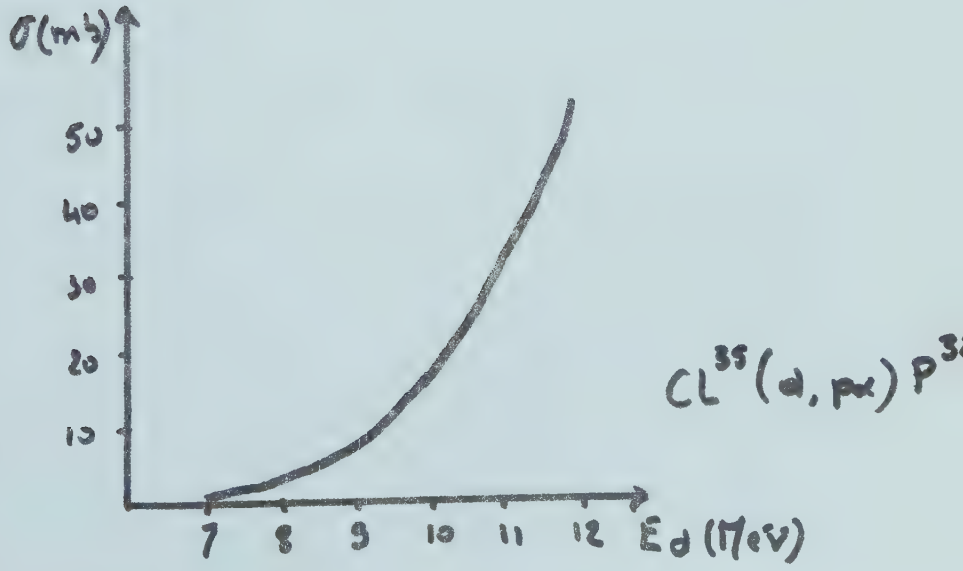
PH_3, P_2H_4 formés en chauffant le phosphore en présence de NaOH . PH_3 se montre comme étant un composé toxique .

LES DERIVES OXYGENES :

En chauffant le Phosphore en présence d'oxygène on peut obtenir : P_2O_3 , P_2O_4, P_2O_5 . Les halogénures de phosphore en présence d'eau forment H_3PO_3 . L'action d'acide sulfurique sur des sels de Baryum et de phosphore donne l'acide hypophosphoreux H_3PO_2 . En faisant brûler PH_3 en présence d'oxygène en quantité limitée, on obtient l'acide métaphosphoreux HPO_2 .


P 30
β+ 99%
-4,242
Si 30
P 32
β-
-1,710
S 32


σ(mb)
16
12
8
4
15
25
35
45
Eα (MeV)
Al 27 (α, n) P 30


σ(mb)
50
40
30
20
10
7
8
9
10
11
12
Ed (MeV)
Cl 35 (d, pα) P 32

LES DERIVES SOUFRES :

En mélangeant du phosphore variété rouge et du soufre, nous pouvons obtenir successivement P_4S_3, P_4S_5, P_4S_7 et P_4S_{10}.

LES DERIVES HALOGENES :

Par combinaison directe entre phosphore et gaz on rencontre, PF_3, PCl_3, PBr_2, PI_3 mais aussi P_2I_4 et P_2F_5, P_2Cl_5, P_2Br_5.

LES DERIVES AZOTES :

En chauffant P_4S_{10} en atmosphère d'azote à 230°C on trouve le composé P_3N_5.

LES DERIVES METALLIQUES.

Le phosphore peut agir directement sur les métaux pour former des phosphures ainsi Na_3P, Ca_3P_2.

LA CHIMIE DES SEPARATIONS.

Le phosphore est très souvent transformé en acide orthophosphorique, et l'orthophosphate séparé.

SEPARATION PAR PRECIPITATION :

Le phosphore en milieu nitrique peut être précipité sous forme de phosphomolybdate d'ammonium et ainsi séparé de nombreux autres éléments (5-9).

Afin de séparer plus complètement le phosphore de l'Aluminium et du Silicium on ajoute une solution d'acide citrique complexante puis une solution magnésienne, il se forme un précipité de $Hg\ NH_4\ PO_4,\ GH_2O$, qui à chaud donne $Hg_2\ P_2\ O_7$.

SEPARATION PAR ELECTROLYSE :

En solution acide sulfurique dilué, une séparation peut être effectuée par électroposition des métaux gênants sur cathode de mercure (ex: Cr, Fe, Co, Ni, Cu, etc. .) Le phosphore, quant à lui, reste dans le bain, ainsi d'ailleurs que l'aluminium (1-5) .

SEPARATION PAR VOLATILISATION :

En milieu HCl le phosphore tri-hydrogéné pH_3 est libéré et peut être emporté par un courant d'Argon (6-7) . La seule interférence possible est celle du Silicium .

EXTRACTION PAR SOLVANTS :

Le Phosphore à l'état d'oxydation + 5 peut être extrait par l'éthyléther (15% milieu 21 M MF) (8) . En milieu HNO_3 8M, le phosphore à l'état de $(NH_4)_2\ PO_4$ est extrait à 21% (9) . Ni le Silicium, ni l'Aluminium n'interfèrent .

L'acide molybdophosphorique est séparé de l'acide molybdosilicique par des extractions soit avec l'acéto-acétate d'éthyle (10) ou l'acétate d'éthyle (11) soit avec l'acétate de butyle (12) .

En milieu $H_2\ SO_4$, la formation de $H_3\ PO_4$ et son extraction par l'éther éthylique permet de le séparer de l'aluminium insoluble dans ces conditions (13).

En milieu HNO_3 5M, une solution de butanol et de chloroforme permet la séparation d'un mélange P - Si (14) .

SEPARATIONS CHROMATOGRAPHIQUES :

A l'état de PO_4^{3+} , une colonne d'alumine en milieu acide nitrique (15) effectue une bonne séparation avec d'autres anions . A l'état de polyphosphates , avec différentes concentrations en chlorure et des pH variables , une résine Dowex I X 10 donnera une bonne séparation (16-17) .

DISSOLUTION DES ECHANTILLONS DE PHOSPHORE .

La plupart des sels de phosphore sont solubles dans l'eau légèrement acidifiée . Il est préférable de mettre en solution un oxydant (tel que HNO_3) pour éviter la formation de pH_3 volatil . Les matériaux biologiques sont aisément décomposés par HCl, HNO_3 , HNO_3 - H_2SO_4 et HNO_3- $HClO_4$ (18-19) .

SEPARATIONS :

1°- Séparations de JAMES et RICHARDS P - Si : (DH nature 177, 1230 (1956) .

- Réaction en jeu ^{30}P

$$^{30}Si \ (P-4)\ ^{30}P \text{ parasites} \begin{cases} ^{28}Si \rightarrow {}^{28}P \\ ^{29}Si \rightarrow {}^{29}P \end{cases}$$

^{28}Si (^{3}He p) ^{30}P parasite ^{30}Si → ^{32}P

^{28}Si (d n) ^{30}P parasite ^{28}Si → ^{29}P

Le phosphore 30 de période 2,55 mn (β^+) peut être formé à partir d'une cible en silicium naturel (ne contenant cependant que 3,09 % de ^{30}Si) car les parasites ^{28}P (0,28 s) et ^{29}P (4,2s) ont des périodes largement plus courtes . La réaction en Hélium 3 ne semble guère favorable à cause de la formation de ^{32}P (14,3 j.)

$$^{32}P \begin{cases} ^{30}Si\ (d,\ \gamma)\ ^{32}P \\ ^{30}Si\ (^{3}He\ p)\ ^{32}P \end{cases}$$

Les éléments parasites tels que ^{28}P et ^{29}P ne sont pas gênants comme nous l'avons dit plus haut en raison de leurs courtes périodes, ce qui autorise l'utilisation d'une cible en Si naturel .

- L'échantillon est dissous dans un mélange acide - nitrique; acide fluorhydrique avec une petite quantité d'entraîneur de PO_4HNa_2 .
- A chaud il y a volatilisation de SiF_4 .
- On ajoute $HClO_4$ pour déplacer HF en excès qui est ainsi éliminé .
- En milieu HCl dilué on ajoute une solution magnésienne qui permet la précipitation de $Hg\ HH_4\ PO_4\ 8H_2O$. A 1100° C ce précipité se transforme en $Hg_2\ P_2\ O_7$ après l'avoir redissous et reprécipité en présence d'acide citrique .

2°- Séparation de FOSTER ET GAITANIS .
(CD Annal. Chem. 27, 1342-1955) .

Cible utilisée : oxyde d'aluminium . ^{27}Al (αn) ^{30}P (pas de réactions parasites) .

- A l'échantillon de la cible on ajoute un entraîneur sous forme de Na_2HPO_4 et un milieu carbonate .
- On chauffe le mélange dans un creuset .
- Après refroidissement on effectue la dissolution dans de l'acide nitrique .
- Le phosphore est oxydé par $KMnO_4$ en phosphate puis précipité par une solution de molybdate d'ammonium et de nitrate d'ammonium formant ainsi un phosphomolybdate .

3°- Séparation de ZUNTI, BLOULER P-Cl
(Helv. Phys. Acta 18, 263 (1945) .

Réaction ^{35}Cl (d p α)^{32}P parasites $\begin{cases} ^{35}Cl\ (d\alpha)\ ^{33}S \text{ stable} \\ ^{35}Cl\ (d\ p)\ ^{36}Cl\ 3.10^5 \text{ an.} \end{cases}$

La cible utilisée est du KCl ou NaCl .

- En milieu acide nitrique on ajoute un entraîneur . $Na_2H\ PO_4$.
- On précipite par une solution de molybdate d'ammonium le phosphore qui est ainsi séparé du Cl stable et du Cl radioactif formé .
- Cette technique extrêmement rapide ne demande que 30 secondes .

.....

4° - Activation du ^{31}P -Méthode de BENSON (Proc. Intern. Conf. Peaceful uses Atomic Energy, Geneva 24, 289, Perzamon 1959) .

Réaction $\begin{cases} ^{31}P\ (n\ \gamma)\ ^{32}P \\ ^{31}P\ (d,p)\ ^{32}P \end{cases}$

- On effectue une extraction de l'échantillon biologique avec de l'éthanol chaud .
- On effectue sur cette solution éthanolique une extraction chloroformique dans un faible volume .
- La phase organique est abondamment lavée à l'eau .
- Après une évaporation du chloroforme, le résidu est repris par 0, 1 ml d'éthanol + 0, 1 ml de Toluène .
- A cette solution on ajoute 0, 2 ml de KOH On , 2N en solution méthanolique, puis le tout est placé 15 minutes à 37°C .
- L'alcoolyse des phospholipides est ainsi effectuée .
- Après avoir acidifié la solution, on élimine les cathions étrangers par passage sur une Dowex 50 H^+ .
- Les éthers Glycérophosphoriques obtenus sont chromatographiés en bidimensionnelle .

APPLICATIONS MEDICALES .

Le phosphore 32, avec son énergie β^- max de 1, 70 Mev est utilisé dans la thérapie des néoplasmes . La préparation de colloïdes permet l'irradiation élective du tissu réticulo-endothélial .

La préparation de phosphate chromique peut s se faire par la méthode suivante :

- Réaction de base :

$$2\,H_2CrO_4 + 3Na_2SO_3 + 2H_3PO_4 \rightarrow 2CrPO_4 + 3Na_2SO_4 + 5H_2O$$

- Prendre 4 ml d'une solution d'acide phosphorique P^{32} et ajouter 6 ml d'acide chromique .
- Mettre à ébullition et ajouter successivement :
  . 0, 5 ml de gélatine
  . 6, 5 ml d'eau stérile
  . 1 ml de Na_2SO_3.
- Laisser à l'ébullition 5 minutes , avec passage de bulles d'air pour agiter .

Par cette technique 50% des particules colloïdales ont une grosseur de 200 Å (20-31) (33-34)

Dans le même but, un suspension colloïdale de Phosphate 32 de Zirconium peut être fabriquée (32) .

L'exploration au ^{32}P permet la détection des tumeurs d'origine diverses : sein (35), organes génitaux (36), peau (37, 38), appareil digestif (39), œil (40-46) . Les comptages sont effectués 1, 24, 48 heures après l'injection intra-veineuse de 150 à 500 µCi de ^{32}P . Il est constaté une rétention plus importante du traceur au niveau des tumeurs .

Cet examen s'avère d'interprétation délicate .

R E F E R E N C E S

---

1 - CAIN, J. R., - J. Ind. Eng. Chem. 3, 476 (1911).

2 - LUNDELL, G. E. F., HOFFMAN, J. I., and BRIGHT, H. A. - J. Ind. Eng. Chem. 15, 1064 (1923).

3 - BROPHY, D. H., - J. Ind. Eng. Chem. 16, 963 (1924).

4 - MAXWELL, J. A., and GRAHAM, R. P., - Chem. Reva. 46, 471 (1950).

5 - CHIRNSIDE, R. C., and DAUNCEY, L. H., - Analyst 68, 175 (1943).

6 - GINSBERG, H., - Leichtmetall Analyse, p. 34, de Gruytes and Co., Berlin, 1945.

7 - GRAND, L., - Revue de l'aluminium, 251, 171 (1958).

8 - BOCK, R., and HERMAN, M. Z., - Anorg. u. allgem. Chemie, 284, 288 (1956).

9 - BOCK, R., and BOCK, E., - Z anorg. Chem. 263, 146 (1950)

10 - STOLL, K., - Z. anal. Chem. 112, 81 (1938).

11 - HURE, J., and ORTIS, T., - Bull. soc. Chim. France, 834 (1949).

12 - KATO, T., - Techn. Repts, Tokio Imp. Univ. 15, 70 (1950).

13 - CRIPPS, F. H., AERE Report CRL/AE-49 (1955).

14 - WADELIN, C., and MELLON, M. G., - Anal. Chem. 25, 1668 - (1958).

15 - SCHWOB, G. M., and DATTLER, G., - Angew. Chem. 50, 691 (1957).

16 - LINDERNBAUM, S., PETERS, T. V., and RIEMAN, W., - Anal. Chim. Acta 11, 530 (1954).

17 - YOSHINO, Y., - Japan Analyst 3, 121 (1954).

18 - YAMAGATA, N., and YAMAGATA, T., - Bull. Chem. Soc. Japan 31, (9), 1063 (1953).

19 - YAMAGATA, N., YAMAGATA, T., MATSUDA, S., TAJIMA, E., WATANAKE, S., - Anal. Abs. 6 (5), 1849 (1959).

20 - DEL TURCO, A.M., and R. PIETRA., - Preparation of Colloidal Chromic Phosphate (P^{32}) for medical use. Laboratorio di chimica Nucleare, Euratom, C. C. R. Ispra, Italy.

21 - HAHN, P. F., - Proceedings of the first international conference on the peaceful uses of Atomic Energy, Geneva, A/conf. 8/P/202. United Nations, New-York (1955).

22 - JONES, H. B., WROBEL, C.J., and LYONS, W. R., - J. Clin. Invest. 28, 783 (1944).

23 - CHEVALIER, A., and BURG, C., - Proceedings of the first International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, A/Conf. 8/P/367. United Nations. New-York (1955).

24 - STROMINGER, D., HOLLANDER, J. M., and SEABORG, G.T.- Rev. mod. Phys. 30, 2 (1958).

25 - MORTON, M. E., - Nucleonics 10, 92 (1952).

26 - NESS, A. T., SMITH, R. E., and EVANS, R. L. - J. Amer. Chem. Soc. 74, 4685 (1952).

27 - ANGHILERI, L. J. - Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses Atomic Energy. Geneva, A/Conf. 15/P/1575. United Nations, New-York (1958).

28 - CHEVALIER, A., and BURG, C. - Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, A/Conf. 15/P/1220. United Nations, New-York (1958).

29 - EBEL, J. P., - Mikrochimica Acta H6, 679 (1954).

30 - Handbook of Biological Data. Spector (Ed.) pp.68-69 (1956).

31 - DUBINI, M., and FANTECHI, R. - CNI 32 (1960).

32 - By A. M. HUSSEIN, KASSEM, A. A., EL-GARHY, M., MADKOUR, M. K., and E. ABDULLAH. Preparation of a Colloidal Solution of Zirconyl Phosphate with ^{32}P for Radiotherapeutic Purposes. II - Chemical Stability and Acute Toxicity Studies.

33 - MULLER, J. H., - Radioactive Isotope Therapy, with particular Referance to the use of Radiocolloids. International Atomic Energy Agency, Vienna (1962).

34 - BELLION, B., BUGHI, G., CHIARLE, S., ORSELLO, S., ROSA, V., and SOSI, S. Minerva nucl. 7, 237 (1963).

35 - DAS GUPTA N. N., et Coll. The uptake of radioactive phosphorus in normal breast and breast tumors. Acta Radiol., 1956, vol. 45, 69.

36 - ROSWIT, B. et Coll.
The use of radioactive phosphorus ^{32}P in the diagnosis of testicular tumors.
J. Urol. 1950, vol. 63, 724.

37 - BAUER, F. K., et STEFFEN, C. G.,
Radioactive phosphorus in the diagnosis of skin tumors.
J. Amer. Med. Assoc. 1955, vol. 158, 163.

38 - BRAUER, E. W. et Coll.,
Radioactive phosphorus in the in vivo diagnosis of melanoma of the skin.
J; Amer. Med. Assoc. 1960, vol. 172, 1753.

39 - NELSON, R. S., et Coll.
The use of radioactive phosphorus ^{32}P and a miniatur Geiger tube to detect malignant neoplasia of the gastro-intestinal tract.
Gastroenterol. 1964, Vol. 46, 8.

40 - GOLDEBERG, B.
Intraocular tumors.
Bland W. H., Nuclear Medicine, Mc Grawhill Book Co, New-York, 1965, 495.

41 - REESE, A. B.
Tumors of the eye.
Hoeber, Harper et Rowe, New-York, 1951, 178.

42 - THOMAS, C. I., et Coll.
Detection of intraocular tumors with radioactive phosphorus.
Arch. Ophtalm., 1952, vol. 47, 276.

43 - EISENBERG, I. J. et Coll.
Use of P-32 as an aid in diagnosis of intraocular neoplasms. Arch. Ophtalm. 1960, vol.63 801.

44 - SHAPIRO, I.,
Radioactive phosphorus in differential diagnosis of intraocular tumors.
Arch. Ophtalm. 1957,vol. 57-14.

45 - CARMICHAEL, P. L., et LEOPOLD, I. H., The radioactive phosphorus test in ophtalmology. Amer. J. Ophtalm., 1960, vol. 49, 484.

46 - O'ROURKE, J., et COLLINS, E.
P-32 localization of malignant melanoma of the posterior choroid.
Arch. Ophtalm. 1960, vol. 63, 801.

C H L O R E

Elément stable $^{35}_{17}Cl$

PHYSIQUE

Les isotopes du chlore fournis par le cyclotron sont réunis dans le tableau ci-dessous :

Cl^{34m}	32,4 min	(β^+ ~ 50 % (((IT~ 50 %	Cl^{35} (p, pn)
Cl^{38}	~ 37 min	β^-	Cl^{37} (d, p)

Le chlore naturel est composé de :

{ Cl 35 ..... 75,529 %
{ Cl 37 ..... 24,471 %

CHIMIE .

Le chlore possède toutes les propriétés des halogènes que nous avons vues avec le Fluor .

SEPARATIONS .

1°- Séparation de SUSANO-WHITE-LEE (Anal chem. 27 453 . 1955) .

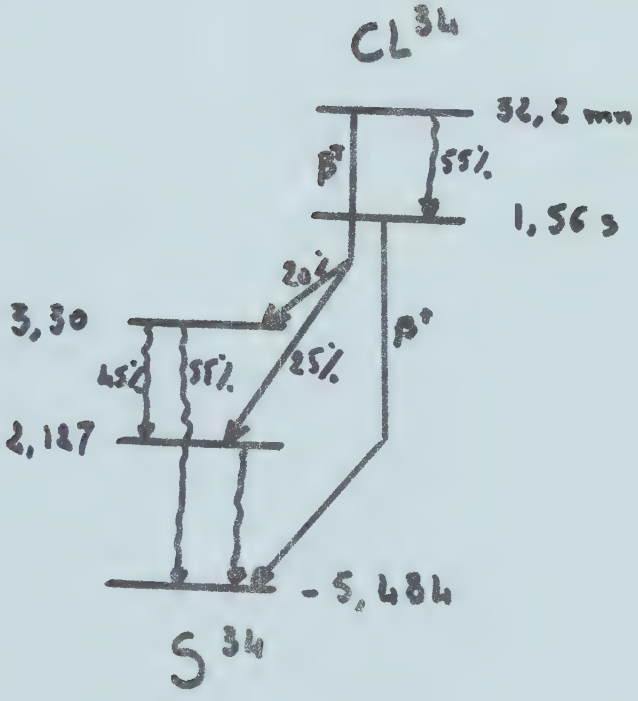
Cette technique utilise simplement la pyrohydrolyse, l'action de la vapeur d'eau à température élevée effectue une purification élective du chlore . Le chlore ne peut être obtenu sans entraîneur car les réactions se font à partir de Cl 35 ou Cl 37, malheureusement on est souvent amené à avoir un mélange des deux isotopes Cl 34 et Cl 36 ($3\text{-}10^5$ans) ce dernier étant une souillure importante, dans l'activation (d, p), le Cl 37 obtenu est aussi souillé de Cl 36 en très grande proportion ce qui met dans l'obligation d'utiliser une cible enrichie en Cl 37 .

2°- Séparation de GEISO-RIEMAN-LINDENBAUM . (Ana chem. 26 1840 1954) .

Les halogénures sont fixés sur une résine anion qui est sous forme de nitrate .

Les chlorures sont élués par le nitrate de sodium 0, 15 N .

- On utilise une Dowex 1x10 (100 -200 mesh) de 7, 4cm de long et 2 cm de diamètre .
- Le nitrate de sodium 0, 5M est passé sur la résine à la vitesse de 1 ml/minute .


CL 34
32,2 mn
β+
55%
1,56 s
20%
3,30
β+
45%
55%
25%
2,127
- 5,484
S 34

APPLICATIONS BIO-MEDICALES .

Le chlore, comme le brome est localisé dans le compartiment extra-cellulaire dont on peut mesurer l'étendue .

POTASSIUM

Elément stable $^{39}_{19}K$

PHYSIQUE .

Trois éléments potassium sont intéressants en médecine, le ^{42}K, de période 12,4 H, avec un rayonnement β^- important (3,58 Mev) et une raie γ élevée (1,51 Mev) et le ^{43}K de demi-vie 22,4 H aux β^- plus faibles (0,81 et 0,24 Mev) et aux nombreuses raies γ étalées entre 0,37 et 0,62 Mev. Enfin, ^{38}K, de très courte vie, 7,7 mn, possédant un β^- élevé (2,8 Mev) et un γ de 2,16 Mev.

TABLEAU DES ISOTOPES DU POTASSIUM OBTENUS AU CYCLOTRON

Radio-nucléide	*1/2 vie*	*Mode de décroissance*	*Energie de radiation*	*Mode de production*
K^{38}	7.7 m.	β^+	β^+ 2.8	Cl-α-n,K-n-2n,K-p-pn
			γ 2.16	K-γ -n,Ca-d-α
K^{42}	12.4 h.	β^-	β^- 3.58	^{40}As (α,p,a)
			γ 1,51	^{41}K (d,p)
K^{43}	22.4 h.	β^-	β^- 0.81,024	^{40}As (α,p) ^{43}K
			γ 0.4	

La composition du potassium naturel est la suivante :

K 39	93,10 %
K 40	0,0118 %
K 41	6,88 %

Les isotopes du potassium 42 et 43 peuvent être faits au cyclotron à partir de cibles d'argon dont la composition naturelle est :

Ar 36	0,337
Ar 38	0,063
Ar 40	99,60

Le potassium 38 est fait à partir de cibles contenant du chlore, telles : Li Cl, Ni Cl_2, Na Cl, sous irradiation . Rappelons la composition du chlore naturel .

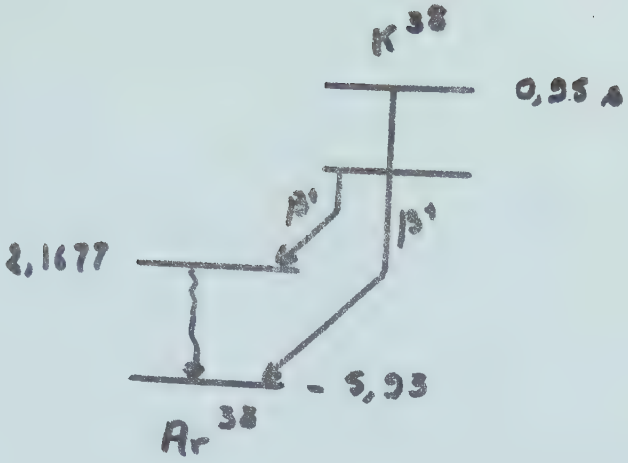
Cl 35	75,529 %
Cl 37	24,471 %

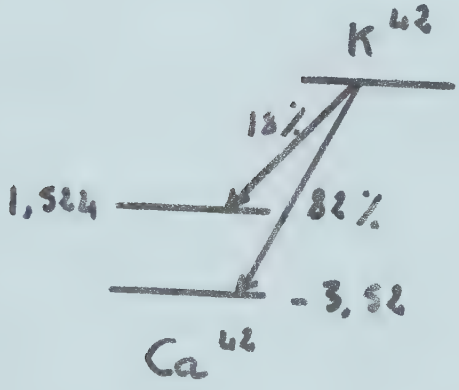
CHIMIE.

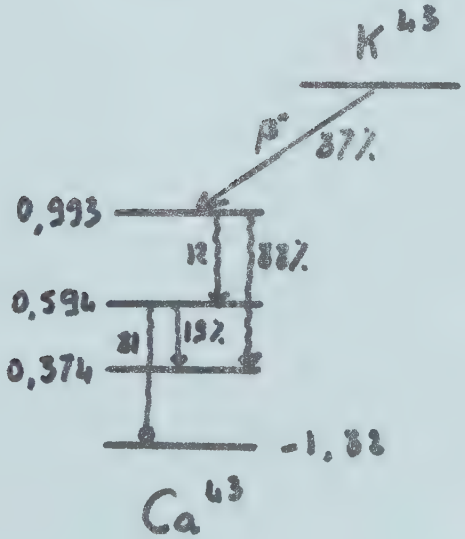
Le potassium, métal alcalin, fond à 68°C et a son point d'ébullition situé à 760°C. Son seul degré d'oxydation, comme le sodium, est +1 .

LES COMPOSES DU POTASSIUM .

Le potassium se combine directement avec l'hydrogène pour former l'hydrure KH. En chauffant un nitrate de potassium en absence d'air, on obtient l'oxyde K_2O , avec une oxydation ménagée on a $K_2 O_2$, sans précaution, $K_2 O_4$ apparaît . Tous ces oxydes réagissent vigoureusement


K 38
0,95 A
β⁺
β⁺
2,1677
- 5,93
Ar 38


K 42
18 %
1,524
82 %
- 3,52
Ca 42


K 43
β⁻
87 %
0,993
12
88 %
0,594
31
69 %
0,374
- 1,88
Ca 43

avec l'eau pour former KOH . L'hydroxyde de potassium est formé par électrolyse de KCl, ou en faisant réagir Ca $(OH)_2$ sur $K_2 CO_3$. Dans une décharge électrique, on peut faire réagir potassium et azote, ce qui donne des nitrures tels $K_3 N$ vert-noir .

Ce dernier, dans l'eau, se décompose en KOH et NH_3 .

L'azide de potassium KN_3 peut aussi être formé . KNO_3 provient de l'action de $Na NO_3$ sur KCl, le nitrate chauffé à 400°C perd de l'oxygène et se transforme en nitrite $K NO_2$.

Les dérivés du soufre sont nombreux, depuis le monosulfure K_2S jusqu'au polysulfure $K_2 S_2$, en passant par le sulfate neutre $K_2 SO_2$ et son homologue acide KH SO_4 , par le pyrosulfate $K_2 S_2 O_7$ et le peroxydisulfate $K_2 S_2 O_8$.

Enfin, en saturant une solution de carbonate de potassium par SO_2, on obtient le sulfite $K_2 SO_3$.

- Les composés halogènes sont stables et importants . Avec le fluor, on trouve KF et $KH F_2$, avec les autres halogènes, on trouve KI, KCl, mais aussi les dérivés oxygénés $K Cl O_3$, $K Cl O_4$, $K Br O_3$, $K IO_3$.
- Les dérivés du phosphate comprennent $KH_2 PO_4$, $K_2 H PO_4$, $K_3 PO_4$ et le métaphosphate KPO_3 .
- Les carbonates sont au nombre de deux : $K_2 CO_3$ et $K H CO_3$.
- Les composés cyanurés sont : $K_4 Fe (CN)_6$ ou $K_3 Fe (CN)_6$ ou le classique bleu de prusse : $K Fe (Fe (CN)_6)_3$. Mais on connaît aussi le cyanure KCN, le cyanate KO CN et le thiocyanate K SC N.

D'autres composés seront utilisés dans la chimie du potassium, tels le permanganate $K Mn O_4$, le chloroplatinate $K_2 Pt Cl_6$, le cobaltinitrite $K_3 (Co (NO_2)_6)$ $3 H_2 O$.

SEPARATION PAR PRECIPITATION .

En utilisant un mélange HF -$HClO_4$ - H_2SO_4 (25-27), on dissout le matériau contenant le potassium pour, ensuite, en extraire le chloroplatinate (5, 8) ou le perchlorate (5, 9). Le chloroplatinate de K est insoluble dans l'alcool éthylique à 80%, alors que l'agent précipitant, l'est (H_2PtCl_6) ainsi que de nombreux chloroplatinates d'autres éléments (ex: Na-Ci), par contre, Rubidium et cesium peuvent interférer . Quant au perchlorate de potassium, il se montre insoluble en mélange d'acétate d'alcool éthylbutylique $HClO_4$ à 0, 2%, seuls les sels de Cs^+, Rb^+, NH_4^+ peuvent interférer . La méthode de formation de cobaltinitrite de potassium (10-17) permet de séparer K, Na et Li . De même la précipitation au tétraphenylboron (18-24) permet de séparer Na, Li, Mg et K.

SEPARATION PAR ELECTROLYSE .

Les alcalins ne se déposant pas sur les électrodes, cette méthode permet la séparation du potassium et d'autres éléments non alcalins (29) .

SEPARATION PAR SOLVANTS .

Les polyiodides des métaux alcalins sont extraits par le nitrométhane (30) . Nous avons déjà parlé des chloroplatinates et des perchlorates . KCl est insoluble dans l'acétone alors que Li Cl l'est, ceci constitue un moyen simple de séparation (28) .

SEPARATION CHROMATOGRAPHIQUE .

On peut séparer une colonne d'alumine prétraitée avec $HClO_4$ 1M des fluorures et du sulfate (31) .

Une colonne échangeuse d'ion comme la Dowex 50 sépare le potassium des autres éléments en milieu HCl a avec HCl 0, 15 N (32) et HCl 0, 7 N comme éluant, en utilisant une résine amberlite IR 100 ou IR 1 .

En plus de ces résines anioniques, des résines cationiques peuvent séparer Na K dans tous les milieux (34-37) . En effectuant une complexation du Na et du Li par l'acide uranyldiacétique, puis en faisant passer la solution sur une résine sulfurique prétraitée avec une diméthylamine, enfin , en effectuant une élution en milieu basique on sépare facilement le potassium non complexé (38) .

Par chromatographie sur papier, la séparation du potassium est aisée , il existe de nombreux solvants (39-65), par exemple : HCl -eau - acide tartrique à 0, 05% (1-10-4) butanol -HNO_3 - Acetylacétone, alcool - HCl , butanol HCl, etc. . .

SEPARATIONS .

1°- Séparation de HURST et WALKE, Li Cl, $Ni\ Cl_2$, Na Cl - K .
(Phys. Rev. 51, 1033 (1937) -) .
Voir aussi RIDENOUR et HENDERSON - (Phys. Rev. 52, 889) (1937) .

- La cible est diluée dans une solution de KCl .
- Le potassium est précipité à l'état de cobaltinitrite et séparé .
- Le précipité est redissous en milieu acide .

2°- Séparation de BROOKS -Li Cl -K.
(rapporté par MEINKE, US Atomic Energy - Commission Report AECK, 2738) .

- On dissout Li Cl dans 5 cc d'eau .

- On ajoute 10 cc d'une solution de Naphtol jaune S à 5% à froid .
- On sépare le précipité .
- Le précipité est redissous dans l'eau ou dans un acide faible .

3°- Séparation de LEDDICOTTE . (Méthode n°5116400 du Laboratoire National d'Oak Ridge).

Cette technique permet la séparation du potassium 42 de n'importe quelle cible .

- Méthode au chloroplatinate ;

- La solution est saturée d'H_2S , on sépare le précipité qui est lavé à l'eau chaude et on garde les eaux de lavage .
- On ajoute 3 ml d'eau bromée, on fait bouillir pour éliminer H_2S , puis on amène goutte à goutte NH_4OH concentré, on centrifuge et on élimine le précipité qui peut être $Fe(OH)_3$.
- Après une nouvelle ébullition, on ajoute 1 à 2 ml d'entraîneur au baryum, et on sature la solution lentement, avec un carbonate, $Ba CO_3$ précipite et assure une coprécipitation .
- Le précipité écarté, on évapore la solution et on ajoute 1 à 2 ml de HCl concentré et 2 ml d'acide chloroplatinique .
- On concentre à évaporation et on ajoute 2 ml d'alcool à 95% . On presse le solide formé avec une baguette de verre .
- On garde le précipité $K_2 Pt Cl_6$ et on lave plusieurs fois l'alcool à 95% .
- A la solution, on ajoute 10 ml de $HCl O_4$ à 70°C, le tout est placé dans un bain de glace pendant 30 mn.

- Le précipité perchlorate est lavé plusieurs fois avec de l'alcool à 95% .
- On redissout le précipité dans l'eau, on chauffe à ébullition et on opère de nouveau la précipitation .

APPLICATIONS MEDICALES .

Le potassium est utilisé pour l'étude du compartiment potassium et le calcul du potassium échangeable (66-73) .

R E F E R E N C E S

1 - ARCHIBALD, E. H., WILCOX, W.G., and BUCKLEY, B. G., J. Am. Chem. Soc. 30, 747, (1908).

2 - BRAUNER, B., Collection Czechoslov. Chem. Communs. 2, 442,(1930).

3 - O'LEARY, W. J., and PAPISH, J., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 6, 107 (1934).

4 - ADAMS, M.F., and JOHN, J. L. S., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 17, 435, (1945).

5 - WILLARD, H.H., and SMITH, G.F, J. Am. Chem. Soc. 44, 2816, (1922).

6 - SMITH, G. F., J. Am. Chem. Soc. 45, 2072, (1923).

7 - SMITH, G. F., J. Am. Chem. Soc. 47, 762, (1925).

8 - SMITH, G. F., and ROSS, J. F., J. Am. Chem. Soc. 47, 1020, (1925).

9 - LEJEUNE, G., Compt. rend. 227, 434, (1948).

10 - WILCOX, L. V., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 9, 136, (1937)

11 - KOENIG, E. W., J. Am. Ceram. Soc. 22, 164, (1959).

12 - VAN RYSSELBERGE, P. J., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 3,3 (1931).

13 - REED, J. F., MEHLIGH, A., and PILAND, J. R., Soil Soc. Am. Proc. 9, 56 (1944).

14 - UHL, F. A., Z. anal. Chemie 123, 222 (1942).

15 - WANDER, I. W., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 14, 471 (1942).

16 - PARKS, H. Q., HOOD, S. L., HURWITZ, C., an ELLIS, G. H., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 15, 527 (1943).

17 - CHENERY, E. M., Analyst 77, 102 (1952).

18 - KOHLER, M., Z. anal. Chemie 138, 9 (1953).

19 - GEILMANN, W., and GEBAUHR, W., Z. anal. Chemie 139 (1953).

20 - GLOSS, G. H., Chemist-Analyst 42, N° 3, 50 (1953).

21 - FLASCHKA, H., and Amin, A. M., Chemist-Analyst 42, n° 4, 78 (1953).

22 - MURACA, R. F., COLLIER, H. E., BONSACK, J. P., and JACOBS, E. S., Chemist-Analyst 43, n° 5, 102 (1954).

23 - SPOREK, K., and WILLIAMS, A. F., Analyst 80, 347-54 (1955).

24 - ENGELBRECHT, R. M., and Mc COY, F. A., Anal. Chem. 28, 1772 (1956).

25 - WILLARD, H. H., LIGGETT, I. M., and DIEHL, H., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 14, 234 (1942).

26 - ELVING, P. J., and CHAO, P. C., Anal. Chem. 21, 507 (1949).

27 - MARVIN, G. G., and WOOLAVER, L. B., Ind. Enf. Chem. Anal. Ed. 17, 554 (1945).

28 - BROWN, M. H., and REEDY, J. H., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 2, 304 (1930).

29 - PARKS, T. D., JOHNSON, H. O., and LYKKEN, L., Anal. Chem. 20, 148 (1948).

30 - BOCK, R., and HOPPE, T., Paper, XV International Congress of Pure and Applied Chemistry, Lisbon, September, 1956.

31 - DEAN, J. A., Anal. Chem. 23, 202 (1951).

32 - COHN, W. E., and KOHN, H. W., J. Am. Chem. Soc. 70, 1986 (1948).

33 - BEUKENKAMP, J., and RIEMAN, W., Anal. Chem. 22, 582 (1950).

34 - SUTTON, W. J. L., and ALMY, E. F., Chemical Abstracts 48, 1594 (1954).

35 - ARONS, W. L., and SOLOMON, A. K., J. Clin. Invest. 33, 995 (1954).

36 - SWEET, R. C., RIEMAN, W., and BEUKENKAMP, J., Anal. Chem. 24, 952 (1952).

37 - OKUMO, H., HONDA, M., and ISHIMORI, T., JAPAN Analyst 2, 428 (1953).

38 - BUSER, W., Helv. Chem. Acta 34, 1635 (1951).

39 - FRIEERSON, W.J., and JONES, J. W., anal. Chem. 23, 1447 (1951).

40 - LEDERER, M., Anal. Chem. Acta 4, 629 (1950).

41 - WEISS, A., and FALLAB, S., Helv. Chim. Acta 37, 1253 (1954).

42 - POLLARD, F. H., Mc OMIE, J. F. W., and ELBEIH, I.I.M., J. Chem. Soc., 1951, 466.

43 - LEDERER, M., Anal. Chim. Acta. 5, 185 (1951).

44 - De CARVALHO, R. G., Paper, Inter. Cong. of Analytical chemistry Libon, 1956.

45 - LEDERER, M., Anal. Chim. Acta 12, 146 (1955).

46 - CARLESON, G., Acta Chem. Scand. 8, 1673 (1954).

47 - KERTES, S., and LEDERER, M., Anal. Chim. Acta 15, 543 (1956).

48 - ELBEIH, I. I. M., Mc OMIE, J. F. W., and POLLARD, F. H., Discuss. Faraday Soc. 7, 183 (1949).

49 - BURSTALL, F. H., DAVIES, G. R., LINSTEAD, R. P., and WELLS, R. A., J. Chem. Soc. 1950, 516.

50 - CHAKRABARTI, S., and BURMA, D. P., Chemical Abstracts 46, 380-b (1952).

51 - BARNABAS, T., BADVE, M. G., and BARNABAS, J., Naturwissenschaft 41, 478 (1954).

52 - ERLENMEYER H., VON HAHN, H., and SORKIN, E., Helv. Chim. Acta 34, 1419 (1951).

53 - SEILER, H., SORBIN, E., and ERLENMEYER, H., Helv. Chim. Acta 35, 120 (1952).

54 - SEILER, H., SORKIN, E., and ERLENMEYER, H., Helv. Chim. Acta 35, 2483 (1952).

55 - GORDON, H. T., and HEWEL, C. A., Anal. Chem. 27, 1471 (1955).

56 - POLLARD, F. H., Mc OMIE, J. F. W., and MARTIN, J. V., Analyst. 81, 353 (1956).

57 - SOMMER, C., Z. anal. Chemie 151, 336 (1956).

58 - SAKAGUCHI, T., and YASUDA, H.,Chemical Abstracts 46, 3452i (1952).

59 - TRISTRAM, D. R., and PHILLIPS, C. S. G., J. Chem. Soc. 1955, 580.

60 - BURMA, D. P., Analyst 77, 382 (1952).

61 - BURMA, D. P., Anal. Chim. Acta 9, 513 (1953).

62 - HARASOWO, S., and SAKAMATO, T., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. 73, 614 (1952).

63 - MILLER, C.C., and MAGEE, R. J., J. Chem. Soc. 1951 3183.

64 - STEEL, A. E., Nature 173, 315 (1954).

65 - BEERSTECHER, E., Anal. Chem. 22, 1200 (1950).

66 - BIRKENFELD L. W. et Coll. Total exchangeable sodium total exchangeable potassium and total body water in oedematous patients with cirrhosis of the liver and congestive heart failure. J. Clin. Invest., 1958, vol. 37, 687.

67 - ROBINSON C. V., et Coll. An imporved method for simultaneous determination of exchangeable body sodium and potassium J. Clin. Invest., 1955, vol. 43, 134.

68 - O'MEARA M. P., et Coll. Equilibration of radiosodium (Na^{24}), radiopotassium (K^{42}) and deuterium (D^2O) in hydropic human subjects. J. Clin. Invest., 1957, vol. 36, 784.

69 - DEMANET, J. C., et Coll. Etude du sodium et patassium échangeables par le Na^{24} et le K^{42} en clinique. SCHWEIZ. Med. WOCHENSCHR., 1958, vol. 88,1180.

70 - FEAR, C. T. G., et Coll. The simultaneous determination of total exchangeable sodium and potassium and its significance with particular reference to congestive cardiac failure and the steatorrhoea syndrome. Clin. Sci., 1958, vol. 17, 81.

71 - JAMES, A. H., et Coll. Body sodium and potassium. I. Simultaneous measurement of exchangeable sodium and potassium in man by isotope dilution. Metabolism, 1954, vol. 3, 313.

72 - EDELMAN, I. S., et coll. Body sodium. IV. The normal total exchangeable sodium ; ist measurement and magnitude. Metabolism, 1954, vol. 3, 530.

73 - CORSA, L., et Coll. The measurement of exchangeable potassium in man by isotope dilution. J. Clin. Invest., 1950, vol. 29, 1280.

C H R O M E

Elément stable $^{52}_{24}Cr$

Composition du chrome naturel .

Cr 50	4,31 %
Cr 52	83,76 %
Cr 53	9,55 %
Cr 54	2,38 %

PHYSIQUE .

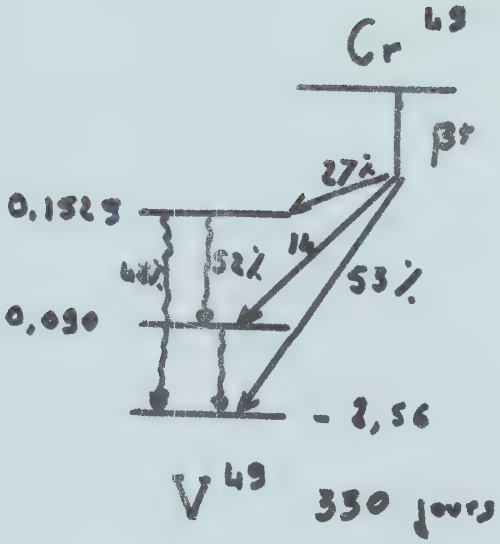
Les isotopes du chrome les plus intéressants en Médecine sont le chrome 48 de 1/2 vie 23 heures β^+, le chrome 49, de 1/2 vie 41,9 minutes β^+ et le chrome 51, de 1/2 vie, 27,8 jours β^+.

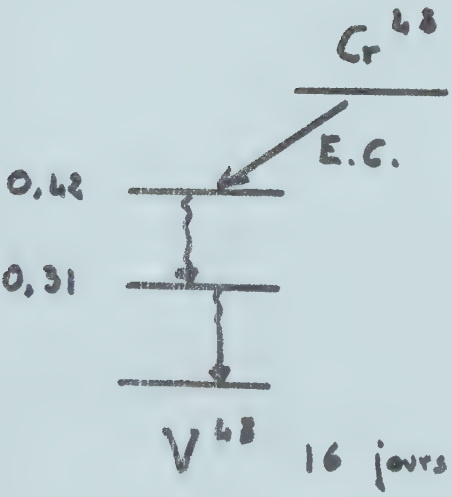
Tous ces isotopes sont accompagnés de raies détectables au cristal d'iode .

.....

TABLEAU DES ISOTOPES DU CHROME

Isotopes	*1/2 vie*	*Décroissance*	*Energie New*	*Méthode de préparation*
Cr^{48}	23 h.	EC, no β^+		
		$\gamma 1$	0,116	Ti^{46} (He^3 n)
		$\gamma 2$	0,31	Ti^{46} (α, 2n)
Cr^{49}	41,9 m.	β^+ (	1,54	Ti^{47} (He^3 n)
		(		
		(	1,39	Ti^{46} (α, n)
		(		
		(	0,73	
		γ (	0,063	Ti^{47} (α, 2n)
		(		
		(	0,089	Ti^{48} (α, 3n)
		(		
		(	0,150	Ti^{48} (He^3 2n)
Cr^{51}	27,8 j.	β^+ abs		V^{51} (d, 2n)
		γ (	0,323	Ti^{48} (α, n)
		(		
		(	0,320	V^{51} (p, n)
		(		
		(	0,65	


Cr 49
β+
27%
0,152 g
48%
52%
14
53%
0,090
- 2,56
V 49
330 jours


Cr 48
E.C.
0,42
0,31
V 48
16 jours

Les réactions du tableau montrent que nous pourrons utiliser deux sortes de cibles, le titane et le vanadium .

La composition du titane naturel est :

Ti 46	7,93 %
Ti 47	7,28 %
Ti 48	73,94 %
Ti 49	5,51 %
Ti 50	5,34 %

La composition du vanadium naturel est :

V 50	0,24 %
V 51	99,76 %

Ceci nous montre que pour avoir un isotope chrome de grande pureté, il est préférable d'utiliser le vanadium . Dans les cas impossibles , (Cr 48 et Cr 49), il sera nécessaire d'utiliser une cible enrichie .

CHIMIE .

Le chrome est un métal de grande dureté, il fond à 1890°C et à un point d'ébullition à 2200°C.

Très aisément soluble dans HCl et $H_2 SO_4$ dilué, il se montre résolument insoluble dans l'acide nitrique . Il possède en tant que participant du groupe 6b plusieurs degrés d'oxydation +2 +3 +5 et +6 .

LES SELS SOLUBLES DU CHROME .

L'acétate (6+), le bromure et le chlorure (3+ et 4+) le fluorure, le iodure, le nitrate, le sulfate (3+ et 4+) sont de ce nombre .

Le passage à l'état 6+ se fait soit en milieu alcalin avec $H_2 O_2$, Br_2 , l'oxyde d'étain (Sn IV) $KMnO_4$ et persulfate, soit en milieu acide avec persulfate , $KM_4 O_4$, $KBr O_3$, $HClO_4$, Cl_2 Pb (IV) Ce (IV) .

Le passage de l'état 6+ à l'état 3+ se fait par H_2 naissant, alcool, SO_2, sulfate d'hydrazine KNO_2 et même $H_2 S$.

LES SELS INSOLUBLES DU CHROME .

Ils sont nombreux, nous citerons : $Cr (C_2 H_3 O_2)_2$ H_2O Cr As, Cr B, $Cr Br_2$, $Cr_3 C_2$ et $Cr_3 C_5$, $Cr Co_3$, $Cr (Co)_6$, $Cr Cl_3$, $(Cr O)_2$ $Cr O_4$, $Cr F_3$, $Cr (OH)_3$ et $Cr (OH)_2$, Cr N, $Cr (Cr O_4)$, $H_2 O$, Cr O, $Cr_2 O_3$, $Cr O_2$, $Cr (PO_4)$ 2 H_2O, $Cr_3 (PO_4)_2$, Cr P, $Cr_3 Si_2$, $Cr_2 (SO_4)_3$, Cr 5, $Cr_3 S_3$.

La plupart sont insolubles dans l'eau froide et chaude et dans l'eau acidulée .

LES COPRECIPITATIONS DU CHROME .

Le Cr 3+ précipite avec de nombreux hydroxyles tels $Fe (OH)_3$, la $(OH)_3$, $Al (OH)_3$. L'addition de benzoate de sodium et de succinate de sodium à un sel de chrome 2+ donne un précipité rouge (F. 4) .

LES IONS COMPLEXES DU CHROME .

Le chrome avec son nombre de coordination +6 forme un complexe hexacoordinné avec nombre d'ions ou de molécules pour former des chloro, sulfato, oxalato, ammoniaco, complexes .

LES CHELATES DU CHROME .

Les chelates sont nombreux., nous citerons :

- l'E D T A (1) .
- L'acide ammoniumtriacétique (2) .
- L'oxine .
- Le triethanolamine (3).
- Le thiodiphényl carbohydrazide (4) .
- L'alizarine sulfonate de sodium (5) .
- Le sel double de bleu de méthylène et de chlorure de zinc (6) .
- L'éther diméthylique de pyrogallol (7) .
- L'acide chromatropique (8) .
- L'hématoxyline (9) .
- L' αnaphtylamine (10) .
- La diphénylcarbazone (11) .

LE CHROME ET LES SOLVANTS ORGANIQUES .

- L'acétylacétone .

Une solution de Cr^{3+} est extraite par une solution d'acétylacétone dans le chloroforme à un pH 3-4 afin de laisser les autres métaux en solution . La phase aqueuse contenant toujours Cr^{3+} est ajustée à un pH de 6, on ajoute 10 ml d'acétylacétone et on chauffe au reflux, pendant une heure pour permettre la formation d'un acétylacétomate de chrome . Ce sel, resté en phase organique,

peut être extrait par l'acétylacétone dans le chloroforme (maximum d'absorption 560 mμ) (12-13-14).

- Le diéthyldithiocarbamate.

A un pH de 0,6, le chrome 6+ a une affinité pour le diéthyldithiocarbamate de sodium en milieu chloroformique (15).

- Le diphénylcarbazide (16).

A une solution de 10 ml de Cr 6+ en milieu H_2SO_4 O, 4N, on ajoute 1 ml de diphénylcarbazide à 0,25 %. On ajoute 15 ml de Na Cl en solution et on effectue l'extraction par l'alcool isoamylique (maximum d'absorption à 543 mμ).

- Méthode du peracide.

Cette technique est employée avec une extraction liquide pour séparer V - Cr (17).

- L'oxine.

Cr et V peuvent être aussi séparés par addition d'oxine, l'oxinate de vanadium est extrait par le chloroforme à pH 4 (18).

LE CHROME ET LES RESINES.

Avec une résine échangeuse d'anions, le Cr 3+ en milieu HCl 12M est faiblement absorbé alors que le Cr 6+ l'est fortement (19).

Avec une résine échangeuse de cations type acide sulfurique, la liaison se fait aisément avec les ions basiques du chrome (20). Le chrome peut aussi s'attacher à la structure phénolique de la résine (21). L'élution totale de l'élément devient alors impossible. Le chrome sous forme de bromure, de chlorate, de chlorure, d'iodure

ou de nitrate, s'échange quantitativement avec les ions hydrogènes de la colonne . L'élution se fait avec HCl 5N (22).

SEPARATIONS .

1°- Séparation de DE SOETE V/Cr (Thesis Univ. of Ghant - Belgium,1959) .

Le chrome se sépare à l'état de chlorure de chromyle $Cr\ O_2\ Cl_2$ par distillation avec une solution d'acide perchlorique en présence de HCl . L'acide chlorhydrique peut être utilisé à l'état de gaz .

Après bombardement d'une cible en vanadium avec des deutons de 11 Mev, on obtient du chrome 51 .

- La cible est dissoute dans 5 ml de HF concentré dont l'excès est chassé par 10 ml de $H_2\ SO_4$ concentré .
- Cette solution est transférée dans un appareil à distillation et on ajoute goutte à goutte à 250°C, 50ml de HCl concentré .
- Les chlorures d'éléments parasites tels antimoine et arsenic passent les premiers, puis on élimine l'étain à l'état de trace par $Sn\ Br_4$ formé en ajoutant HCl + HBr (50ml) .
- On fait passer un courant de HCl gazeux qui emporte le brome en excès .
- On ajoute 30 ml de $HClO_4$ à 70%, et $Cr\ O_2\ Cl_2$ est distillé en 30 mn à 250°C.
- Un courant de HCl gazeux lent est entretenu dans la solution pendant la distillation .
- Le chlorure de chromyle est collecté dans 5 à 10ml d'eau .

- La solution est concentrée par évaporation sans pertes à condition d'ajouter de l'hydrate d'hydrazine . L'excès d'hydrazine est finalement détruit par HNO_3 6N.

Le rendement physique est de 4,4 µC/ µA h et le rendement chimique de 99,93 % .

2°- Séparation de GARRISSON et HAMILTON
V. Cr (Chem. Rev. 49, 237-72 (1951) p. 259).

L'irradiation se fait en (d, 2n) ou (p,n) sur une cible de vanadium .

- La cible est dissoute dans HNO_3.
- La solution est ramenée à 6N et saturée avec SO_2 pour assurer la réduction en Cr 3+ .
- On ajoute comme entraîneur Fe 3+ et La 3+ et on rend la solution alcaline par addition de $Na_2 CO_3$.
- Le vanadium est oxydé en vanadate par l'air en solution alcaline et le Cr 51 est emporté par La $(OH)_3$.
- Le chrome 51 est séparé de La $(OH)_3$ par une seconde précipitation en présence de Br_2 qui oxyde le chrome en chromate .

3°- Séparation de GILE, GARRISON, HAMILTON,
Cr - V. J. Chem. Phys. 19, 1217 (1951) .

- La cible de vanadium est dissoute dans un volume minimum de GN HNO_3 .
- On ajoute 10 mg de Fe 3+, puis une solution bouillante à 10% de soude .
- Le Cr 51 est emporté par Fe $(OH)_3$.
- On redissout et on reprécipite plusieurs fois .

- A la fin, le précipité de $Fe(OH)_3$ est dissous dans HNO_3 6N saturé en Brome et reprécipité par addition de Na OH dilué .
- La solution est ensuite maintenue à 90°C. Sous ces conditions, le chrome est retenu en solution à l'état de chromate .
- On met la solution à HNO_3 IN et on la sature en SO_2 .
- 2 mg de Fe 3+ est ajouté et $Fe(OH)_3$ précipité par addition d'ammoniaque dilué .
- $Fe(OH)_3$ est lavé, dissous dans HCl 6N, et le fer extrait par l'éther .
- La solution est évaporée à siccité .
- On redissout ce résidu dans 2 ml d'eau et on le porte à pH 5 .

APPLICATIONS MEDICALES .

Le chrome est un isotope très employé en médecine. Traceur des globules rouges, il sert de témoin plasmatique de leur devenir et de leurs lieux de séquestration (23-26), transformés en sphérocytes, ils donnent des images magnifiques de la rate (37-42) , excrétées par le tube digestif ils sont le témoin de pertes occultes dans les selles .

Il se lie très facilement à l'albumine et sur ce vecteur nucléaire il rend compte du volume plasmatique (43-44) . Les globules rouges marqués au Cr sont aussi utilisés pour visualiser le placenta (45-47) .

R E F E R E N C E S

1 - G. DOPPLER and R. PATZAK : Fr, 152, 45, (1956).

2 - G. SCHWARZENBACH and BIEDERMAN : Helv. Chim. Acta, 31, 331 (1948).

3 - E. JAFFE : Ann. Chim. appl. 22, 737 (1932).

4 - W. PARRI : Giorn. Farm. Chim. 73, 207 (1924).

5 - F. G. GERMUTH and C. MITCHELL : Am. J. Pharm. 101, 46 (1929).

6 - L. PASSERINI and L. MICHELOTTI, G. 65, 824 (1935).

7 - J. MEYERFELD : Ch. Z. 34, 948 (1910).

8 - P. KONIG : CH. Z. 35, 277 (1911).

9 - R. WILDENSTEIN : Fr, 1, 328 (1862).

10 - VAN ECK P. N/ : Chem. Weekbl. 12, 6 (1915).

11 - Th. GROSSET : Ann. Soc. Sci. Bruxelles Ser. B 53, 27 (1933).

12 - J. P. Mc KAVENEY Ph. D. Thesis Univ. Pittzburgh (1957).

13 - J. P. Mc KAVENEY and H. FREISER Anal. Chem. 29, 290, (1957).

14 - J. F. STEINACH : Ph. D. Thesis Univ. Pittsburgh (1953).

15 - R. J. LACOSTE, M. H. EARING and S. E. WIBERLY : Anal. Chem. 23 871 (1950).

16 - J. E. DALANEY : Sanitalk 1, 9 (1953).

17 - R. K. BROOKSHIER and FREUND : Anal. Chem. 23, 1110 (1951).

18 - E. B. SANDELL : Ind. Eng. Chem. An. Ed. 8, 336 (1936).

19 - KRAUS and NELSON : Intern. Conf. on the Peaceful. Use of Atom. Energy GENEVA 1955, P/837.

20 - K. H. GUSTAVSON : J. Soc. Leather Trades Chemists, 35, 160 (1951).

21 - K. H. GUSTAVSON : Ibidem, 33, 388 (1949).

22 - O. SAMUELSON : Z. anal. Chem. 116, 328 (1939).
SVENSK. Kem. Tid. 57, 158 (1945).
Tek. Tid. 76, 561 (1946).
IVA 17, 5 (1946).
Svensk Kem. Tid. 58, 247 (1946).

23 - OWEN C. A. et Coll. Radiochromium labelled erythrocyte for the detection of gastrointestinal hemorrhage. J. Lab. Clin. Med. 1954, vol. 44,238.

24 - EBAUCH F. G., et coll. Quantitatives measurement of gastrointestinal blood loss. Amer. J. Med. 1958 vol. 25, 169.

25 - HUGHES -JONES N. C. Measurement of red-cell loss from gastrointestinal tract using radioactive chromium. Brit. Med. J. 1958, vol. 1, 493.

26 - HUGHES J. P. et BURKINHAW L. Management of acute gastrointestinal bleeding : measuring faecal blood loss with ^{51}Cr. Med. J.1962, vol. 2, 890.

27 - PILLOW R. W. et Coll. Newer methods for localization of obscure small bowel bleeding. J. A.M.A., 1962, vol. 179, 23.

28 - ARIEL I. M. The site of upper gastrointestinal bleeding. Detection by radioactive-tagged red blood cells. J. A. M. A., 1962, vol. 180, 222.

29 - LEONARDS, J. R., Aspirin and gastrointestinal blood loss. Gastroenterology, 1963, vol.44, 617.

30 - SCOTT J. T. et coll. Studies of gastrointestinal bleeding caused by corticosteroïds, salicylates and other analgesics. Quart. J. Med. 1961, vol. 30, 167.

31 - COMBRISSON A. Utilisation des hématies marquées par le chrome radioactif pour l'étude de l'érythropoièse et de la granulopoièse. C. R. Acad., Sci. 1958, vol. 246, 1096-1098.

32 - GRAY S. J. et STERLING K. The tagging of red cells and plasma proteins with radioactive chromium. J. Clin. Invest., 1950, vol. 29, 1604.

33 - NECHELES T. F. et coll. Radioactive sodium chromate for the study of survival of red blood cells. I. The effect of radioactive sodium chromate on red cells. J. Lab. Clin. Med. 1953, vol.42, 358.

34 - EBAUGH, F. G. et coll. The use of radioactive chromium 51 as an erythrocyte tagging agent for the determination of red cell survival in vivo. J. Clin. Invest., 1953, vol. 32, 1260.

35 - MOLLISON P. L. et VEALL N. The use of the isotope ^{51}Cr as a label for red cells. Brit. J. Haematol. 1955, vol. 1, 62.

36 - ALBERT N. S. Blood volume. Nuclear Medicine (W.H.BLAHD) Mc Graw Hill Book Co, NEW-YORK 1965, p. 536.

37 - WAGNER H. N. Diagnosis of splenic disorders by radioisotope scanning, BLAHD W. H. Nuclear Medicine, Mc GRAW Hill book Co, NEW-YORK, 1965.

38 - HARRIS I.M. et Coll. The relationship of abnormal red cells to the normal spleen. Clin. Sci. 1957, vol. 16, 223.

39 - WINKELMAN J. W. et Coll. Visualization of the spleen in man by radioisotope scanning. Radiology, 1960, vol. 75, 465.

40 - FISCHER J. et Coll. Milzszintigraphie mit ^{99m}Tc. Markierten, warmealterierten Erythrozyten. Fortschr. Rontgenstr. 1967, vol. 106, 51.

41 - GONGORA A. et Coll. La scintigraphie splénique. Sem. Hôp. Paris, 1966, 42, 1452.

42 - JAMMET H. et coll. L'autogammagraphie splénique. Scin. Hôp. Paris 1966, vol. 38, 1047.

43 - WALDMANN T. A. Gastrointestinal protein loss demonstrated by ^{51}Cr labelled albumin. Lancet, 1961 vol. 2, 121.

44 - WALDMANN T. A. et WOCHNER R. D. The use of ^{51}Cr Labelled albumin in the study of protein-losing enteropathy. Peeters H., Protides of biological fluids, Elsevier Publ. Co, Amsterdam, 1964 p. 224.

45 - PAUL J. D. et coll. Placenta localization using Cr^{51} tagged erythrocytes. Amer. J. Obst. Gynecol. 1963, vol. 21, 33.

46 - COMBRISSON A. La localisation du placenta à l'aide des hématies marquées par la radiochrome ^{51}Cr. A. T. E. N., vol. 56, 12.

47 - JOHNSON P. M. et coll. A new radiopharmaceutical for placentography. Radiol. 1964, vol. 83, 346.

MANGANESE

Elément stable $^{55}_{25}Mn$

PHYSIQUE .

Les isotopes du Manganèse produits à partir du cyclotron sont :

ISOTOPES	*1/2 VIE*	*MODE DE DECROISSANCE ET ENERGIE*	*MODES D'OBTENTION*
^{52}Mn	5,7 j.	CE	^{51}V (^{3}He 2n)
		β^+ 0,58 Mev	$^{52}C_r$ (p n)
		γ 0,73 - 0,94-1,43 Mev	^{52}Cr (d 2 n)
^{54}Mn	278 j.	CE : 0,53	^{54}Cv (P, n)
		γ : 0,84 Mev	^{54}Cv (d, 2n)
			^{56}Fe (d α)
^{56}Mn	2,58 h.	β^- : 2,85	^{55}Mn (d p)

Parmi ces isotopes, seul le Mn 52 est véritablement intéressant en Médecine, car étant β^+ sa détection est aisée .

Les cibles utilisées qui sont Vanadium et Chrome ne sont pas semblables, le V51 est à 99,76 %, dans le Vanadium naturel, le chrome naturel, quant à lui, a la composition suivante :

^{50}Cr	4,31 %
^{52}Cr	83,76 %
^{53}Cr	9,55 %
^{54}Cr	2,38 %

La formation de Mn 54 s'avéra difficile, autrement qu'avec une cible enrichie en Cr 54, à moins de partir de Fe 56 qui est à 91,66% dans l'élément naturel .

CHIMIE .

Les degrés d'oxydation sont 2+ 4+ 7+ .

En milieu HCl 10M, on peut fixer Mn (II) sur un échangeur d'anion . On sépare ainsi le Cr III et d'autres métaux . L'élution doit se faire en milieu HCl 8 M qui libère Mn^{2+} ou avec une solution d'EDTA (1-2) .

Le passage de Mn à l'état de $KMnO_4$ permet la formation du permanganate de tétra phényl arsonium extrait par le chloroforme (3). Le Pyridylazo 2-1 naphtol 2 (PAN) forme avec Mn^{2+} à pH 9 un composé rouge extractible par le chloroforme et donnant une raie d'absorption à 560 mμ (4-5) .

SEPARATIONS .

1°- Séparation de HAYMOND-GARRISON-HAMILTON -Cr-Mn
(J. Chim. Phys. 17, 382 (1951)-).

En bombardant avec des deutons, on peut obtenir :

^{52}Cr (d 2n) ^{52}Mn

^{53}Cr (d n) ^{54}Mn

^{54}Cr (d 2n) 54Mn

Une réaction parasite importante est ^{50}Cr (d, α)^{48}V.

En bombardant avec des protons, on peut obtenir :

^{52}Cr (P n) ^{52}Mn

^{53}Cr (P 2n) ^{53}Mn

^{54}Cr (P n) ^{54}Mn

Une réaction parasite importante est ^{50}Cr (P, 2P) ^{49}V .

Afin d'effectuer la réaction désirée, il faudra choisir convenablement l'énergie et la cible .

Le manganèse est emporté par $Fe(OH)_3$ à partir d'une solution $NaOH-Br_2$.

Le chrome cible et le vanadium surnagent . Le sodium et le fer existant à l'état de trace sont enlevés, le premier par séparation du Mn sur $Fe(OH)_3$ avec NH_4OH, le second par résine .

La cible en chrome est détachée de son support en cuivre avec HCl, on dissout 10 à 15 cg de cet élément .

Vingt milligrammes de Fe III sont ajoutés et la solution est évaporée presque à siccité . Le résidu est dissous dans un minimum de HCl et le volume ajusté à 25 ml .

La solution est dispersée dans 300 ml de NaOH 7N froid contenant de l'eau bromée .

$Fe(OH)_3$ précipite, emmène le manganèse , alors que le chrome et le vanadium restent dans le surnageant .

Le précipité est séparé sous vide par filtration et le précipité est lavé à l'eau plusieurs fois .

Ce précipité est dissous dans HCl 1N, on effectue de nouveau la manipulation à partir de l'eau bromée .

Le dernier précipité redissous dans HCl est précipité à l'état de $Fe(OH)_3$ avec NH_4OH .

Dans le surnageant, se trouve Na .

Le précipité final est dissous dans 5ml de HCl 4N .

Une résine Amberlite IRA 400 est conditionnée avec HCl 4N . La solution est passée au travers de la colonne et le fer est retenu .

L'éluat évaporé est traité avec HNO_3 pour enlever toute souillure organique, le manganèse est obtenu finalement en solution HCl .

Temps de l'opération : 6 heures - rendement 95 % .

2°- Séparation de MAXWELL-GILE-GARRISON- HAMILTON - Fer - Mn .
(J. Chim. Phys. 17, 1340 (1949) .

Les réactions cherchées sont :

^{56}Fe (d α) ^{54}Mn

^{54}Fe (d α) ^{52}Mn

^{56}Fe (d, 2n) ^{56}Co

Les réactions parasites sont :

^{56}Fe (d n) ^{57}Co

^{57}Fe (d, 2n) ^{57}Co

^{57}Fe (d, n) ^{58}Co

^{58}Fe (d, 2n) ^{58}Co

Dans cette technique, le fer est extrait par l'éther éthylique et Mn et Co sont séparés par échangeur d'anion .

La cible en fer est dissoute dans HCl (10g)

- 20 ml de l'eau bromée glacée sont ajoutés pour oxyder le Fer à l'état de Fe III .
- La solution laissée 2 heures est évaporée jusqu'à ce que le volume soit de 40ml .
- Le Fer est extrait par l'éther éthylique en trois fois-
- La solution restante est évaporée presque à siccité et 5ml de HCl 8N sont ajoutés .
- Une colonne Dowex 1 est conditionnée avec HCl 8N
- La solution est passée sur la colonne est éluée avec 8N HCl puis recueillie sur un séparateur de phase .
- Fer et cobalt restants sont sur la colonne .
- Traitée par HNO_3 pour enlever toute souillure organique, la solution de manganèse est remise en solution dans HCl .

3°- Séparation de RUSSELL Mn54 -Cr54
(Nuclear science and engineerings -7 323-324-(1960)-) .

Antérieurement le Na 54 était produit au Cyclotron de 86 inch du laboratoire d'Oak Ridge avec une réaction (p, n) et 22 Mev en protons sur une cible en chrome naturel qui contient 2, 4% de l'élément désiré Cr54 . Cette manipulation a l'inconvénient majeur de donner de faibles taux de Mn54 et surtout de produire simultanément du Mn52 (5, 6 jours) absolument pas désiré, ce qui pose après irradiation des problèmes importants de séparation .

L'avantage économique d'utiliser une cible enrichie au Cr 54 à 65% , plutôt qu'une cible en chrome naturel pourtant bon marché est montré par des courbes de prix de revient . L'utilisation de la cible enrichie augmente le rendement de production d'un facteur 4 et diminue le prix de revient de 30%. Ceci en plus de l'avantage non négligeable d'avoir un produit d'une grande pureté utilisable à des fins biologiques . En recouvrant une grande partie de de la cible (90%) , la perte du Cr54 n'est pas trop importante . Cette cible est une plaque en argent (6x7x0, 5 inch) sur laquelle le Cr54 enrichi est déposé par des moyens électrochimiques . Le choix du support en argent vient du fait qu'il ne doit pas être affecté par la récupération chimique du Cr54, après irradiation . Seulement, 1/3 de la cible est touché par les protons, et ceci dans un endroit bien localisé , ce qui permet de déposer sur cette surface 500mg de Cr54 enrichi à 65%, sur une épaisseur de : 0, 001 inch . En prenant un angle d'attaque de faible incidence, la finesse de la cible s'avère suffisante et donne les mêmes rendements qu'une cible beaucoup plus épaisse, mais aussi beaucoup plus chère et dont la partie perdue serait plus importante (6) .

- On effectue la réaction avec un faisceau de 18 Mev en protons pendant 10, 7 heures. Avec une cible de 500mg, le rendement est de 36mc de Mn54 .

- La cible en chrome est dissoute et séparée de son support en Argent par un volume minimal de HCl 12N .
- Le chlorure de chrome obtenu est évaporé à sec, puis le résidu radioactif redissous dans une solution d'acide oxalique à 5% .
- Cette solution est de nouveau évaporée à sec, et le résidu est redissous dans 50 ml d'acide oxalique à 5% .
- Une colonne de 2cm de long et 5 mm de diamètre interne, IR 120 capte le Manganèse et laisse partir le chrome dans l'effluent .
- La colonne est lavée avec de l'acide oxalique à 5% pour enlever les dernières traces de chrome .
- Puis de l'eau distillée est passée au travers de la colonne pour enlever l'acide oxalique .
- Le Manganèse 54 obtenu sans entraîneur est élué de la colonne avec HCl IN .
- On ajoute au volume contenant l'isotope 54 une petite quantité de HNO_3 16N pour détruire les souillures organiques, puis HCl 12N pour détruire les nitrates .
- La solution est évaporée à siccité et l'activité est reprise dans un petit volume de HCl O, IN .

APPLICATIONS BIO-MEDICALES (7-9)

Le Manganèse se localise dans le foie, le cerveau, le pancréas et la thyroïde . Son espace est composé de plusieurs compartiments, le compartiment rapide non identifié, et un compartiment lent constitué par le noyau, les mitochondries et le matériel cytoplasmique . Le traceur reste environ 2 à 2, 5 heures dans le foie, mais son dépôt dans l'organe est très inhomogène, le segment gauche contenant 3 à 7 fois l'activité du segment droit .

R E F E R E N C E S

1 - KA KRAUS GE MODRE
J. Am. Chem. Soc. 75 1460 (1953).

2 - D WILKINS, et le HIBBS
Jr. Anal. Chim. Actor 20, 427 (1959).

3 - ML RICHARDSON
Analyst 87, 435, (1962).

4 - S SHISATA
Anal. Chim. Acta, 23, 367 (1960).

5 - S SHISATA
Anal. Chim. Acta 25, 348 (1961).

6 - FI GREEN et JA MARTIN
Maximizing production of radioisotopopes in a cyclotron Nuclear.
Sci. and Emg. 7, 320 (1960).

7 - MAYNARD L. S. et COTZIAS GC
"The partition of Manganese among organs and intracellular organella of the Ra ".
J. Biol. Chem. 214, 489-494 (1955).

8 - COTZIAS TC et MAYNARD LS
"Study of certain phases of dynamic states with short-lived isotopes exemplified by Mn^{56} partition studies in organs and intracellular organelles".
In Conf. on Peaceful Uses of atomie Energy Geneve July 1955.

9 - MAYNARD, LS et FINKS, S.
The influence of cholatron on radiomaganese excretion in man and mouse - J. Clin. Invest. 35, 831-836 (1956).

F E R

Elément stable $^{56}_{26}Fe$

PHYSIQUE .

Composition du fer naturel .

Fe 54	5,82 %
Fe 56	91,66 %
Fe 57	2,19 %
Fe 58	0,33 %

LES ISOTOPES DU FER β^+

Nucléide	*1/2 vie*	*Mode de décroissance*	*Obtention*
^{52}Fe	8,21 h	CE	^{50}Cr (α, 2n)
		β^+ 0,80	^{50}Cr (^{3}He,n)
		γ 0,17	
^{53}Fe	8,4 m	β^+ 2,84	^{54}Fe (p,d)
		2,38	
		γ 0,38	^{52}Cr (α,n)

CHIMIE

Le fer admet les états de valeur +2 et +3 . Pour passer du stade Fe II au stade Fe III, de nombreux oxydants conviennent, ainsi l'eau oxygénée, le brome, qui peuvent être ensuite chassés de la solution par ébullition. L'acide nitrique forme Fe $(NO)m^{2+}$ noir qui est ensuite détruit par ébullition de 3 à 5 minutes . La réduction du Fe III en Fe II se fait classiquement par le Ti III qui se transforme en Ti IV .

A un pH 2-3, le Fe III est complexé par addition d'EDTA, ce qui permet d'en effectuer le dosage en présence d'acide salicylique .

De même, en milieu acide , Fe^{3+} donne des complexes thiocyanates rouges dont on augmente la coloration par diminution de la constante dielectrique du milieu (addition d'acétone ou dioxanne) .

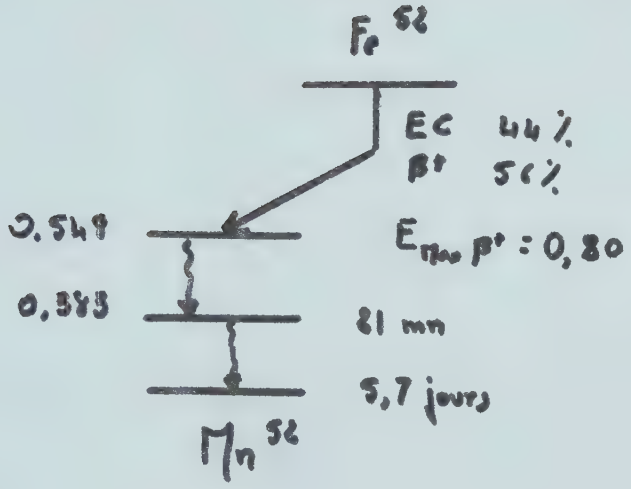
Fe $(SCN)_3$ peut être extrait au moyen d'éthers ou d'alcools .

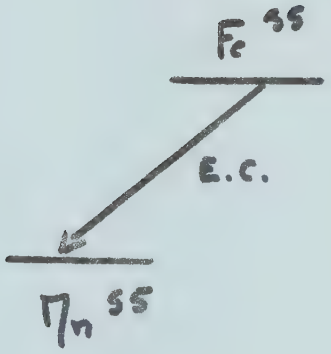
Le Fe^{2+}, quant à lui, peut être complexé par la phénantroline 1. 10 (3 molécules par Fe) en donnant une coloration rose stable .

Les chlorures, tels $HFeCl_4$ et $FeCl_3$ peuvent être extraits par les éthers, les cétones, les esters . En milieu HCl 5 - 5, 7 N, l'extraction se fait très bien par la méthyl isobutyl cétone, le Cr III n'est pas extrait .

Nous citerons d'autres méthodes de séparation. Cupferron (1) Oxine (2) perchlorate d'ophenanthroline ferreux (3) qui permet de séparer Fe/Cr .

Les échangeurs de cations (4) et les échangeurs d'anions en milieu HCl (5) permettent aussi les séparations avec d'autres éléments (P, Mo) .


Fe 52
EC 44 %
β+ 56 %
0,549
E max β+ : 0,80
0,383
21 mn
5,7 jours
Mn 52


Fe 55
E.C.
Mn 55

SEPARATIONS

1°- Séparation de Y. YANO et H. O. ANGER Fe/Cr . (Int. J. J. App. Rad. and Isot. Vol. 16, pp 153-156 (1965) .

La cible utilisée est du chrome naturel .

Composition :

- Cr 50	4, 31 %
- Cr 52	83, 76 %
- Cr 53	9, 55 %
- Cr 54	2, 38 %

Avec des particules α de 65 Mev, les auteurs obtiennent 100 à 200 µCi pour 3 heures de bombardement.

Le Fe 52 a une demi-vie de 8, 2 heures et décroît pour 56, 50 % en β^+ et pour 43, 50 % en capture électronique vers le Mn ^{52m} metastable avec une raie γ de 165Kev. Le manganèse métastable a une demi-vie de 21, 3 minutes et mène au Cr 52 (6) .

La cible de grande pureté, en chrome, possède moins de 100 ppm de Fer . La poudre, aux grains de taille très fine, (100)-200 mesh), est comprimée sous forte pression dans un disque de 1, 68 de diamètre, ce qui constitue une aire de 2, 20 cm^2 et de 0, 28 cm d'épaisseur .

On peut aussi déposer le chrome par électrochimie sur une feuille de cuivre , mais l'activité induite après irradiation dans le support et la faible épaisseur donnant des rendements faibles, sont autant de désagréments .

Le seuil de la réaction est à 20 Mev. A 30Mev, on a un rendement de 1, 5 µ C/ µA Hr avec un faisceau de 50 µ A, on peut espérer obtenir 75 µC/hr . Pour les cyclotrons de faible énergie, il apparaît préférable de passer par la réaction ^{50}Cr (^3He n) ^{52}Fe .

- L'extraction se fait par l'éther en milieu HCl 8 N sous forme de $Fe\ Cl_4^-$ et ainsi s'effectue la séparation du Chrome .
- Dissoudre la poudre cible pulvérisée en très fines particules dans 25 ml d'HCl concentré .
- Chauffer à reflux cette solution pendant une heure à 50°C pour achever la dissolution du chrome .
- Chauffer ensuite une heure à 125°C.
- Ajouter des entraîneurs $Fe^{2+} Mn^{2+}$ dans HCl 8N (2 µg en Fe^{2+} et 4 µg en Mn^{2+}) .
- Continuer à chauffer 30 mn pour oxyder Fe II en Fe III .
- Refroidir .
- Ajouter l'éther di isopropylique (35 ml-) froid à la solution froide de Cr et agiter .
- Séparer les deux phases, reprendre la phase aqueuse par le même solvant .
- Réunir les extraits organiques .
- $^{52}Fe\ Cl_3$ est extrait en retour par 15 ml d'eau distillée (3 fois) .

Transformation $^{52}Fe\ Cl_3$ - ^{52}Fe citrate (7) .

- Evaporer sous azote la solution chlorée .
- Remettre le résidu en solution dans l'eau privée d'oxygène .
- Ajouter 10^{-2} mM d'acide ascorbique pour réduire le Fe III en Fe II .
- Ajouter 10^{-1} mM de citrate de sodium pour former le citrate ferreux .
- Ajuster le pH à 6 avec Na OH 2N
- Diluer à 10 ml pour obtenir l'isotonicité .
- Passer la solution sur millipore (0, 22 µ)
- Durée 6 H.

Le ^{52}Fe en solution citrate est prêt à l'injection .

L'emploi d'une cible en chrome naturel mène à l'obtention d'éléments parasites . Ici, le plus important est :

5 à 6 % ^{52}Cr (α , n) ^{55}Fe (2, 94 ans)

Sa décroissance (CE avec une raie X de 5, 60 Kev) ne gêne pas la mesure, mais il est important de ne pas donner plus de 150 μCI au malade en Fe 52 pour éviter une trop grande irradiation .

2°- Séparation de D. J. SILVESTER, J. SUGDEN . Cr/Fe (Unité Cyclotron, Hammersmith Hospital , London) .
Nature . Vol. 210, 1282-1283 (Juin 1966) .

Les auteurs fabriquent le Fer 52 avec des α de 30 Mev au rayonnement interne de 300 μA ce qui permet l'obtention de 400 à 500 μCi/heure . La cible est déposée avec une épaisseur de 0, 05 mm sur une surface ($20x5cm^2$) en aluminium sans fer .

L'extraction du Fer formé de la cible en chrome me se fait en automatique avec un technicon en présence de HCl 8 N et d'éther diisopropylique . Le rendement de la séparation est de 85 % .

Un séparateur de phase permet de récupérer la phase éthérée surnageante alors que la phase aqueuse peut être recyclée si on le désire . Durée : 3 heures .

De même, on obtiendra de petites quantités de ^{55}Fe et des traces de Mn 52 (5, 7 jours) . Le passage Fe en solution éthérée dans l'eau se fait par simple mélange, un séparateur de phase extrait la phase inférieure qui est du Fer 52 dans de l'eau .

UTILISATION MEDICALE (8-32)

La moelle est faite de trois compartiments :

- le compartiment érythropoïétique ,
- le compartiment granulopoïétique,
- le compartiment réticulo-endothélial .

Le Fe 52 se localise dans le secteur érythropoïétique, il donne le Mn 52 m qui reste distribué au même endroit . Un équilibre s'établit entre père et fils avec une période de décroissance de 8 H.

Dans le plasma, le Fer 52 qui se transforme en Mn 52m s'élimine . Ainsi, dans les sites de fixation, il y a accumulation de Mn 52m qui possède une raie γ de 0,39 Mev.

Après avoir administré le Fer 52 en IV, l'examen est pratiqué 10 à 24 H après . Dans la solution injectée, il y a déjà une grosse proportion de Mn 52 m qui ne se fixe pas sur la moelle osseuse et dont il ne reste aucune activité résiduelle plasmatique au bout de 2 heures . car il est absorbé dans les tissus .

La fixation dans les cas pathologiques, peut être splénique ou hépatique .

Donc, que ce soit le Fer 52 ou le Mn 52 m, la détection des γ d'annihilation de 511 Kev permet d'avoir de belles images scintigraphiques .

Dose d'irradiation dans la moelle .

Fe 52 ..... 2,5 R/100 µCi
Fe ..... 1 R/20 µC

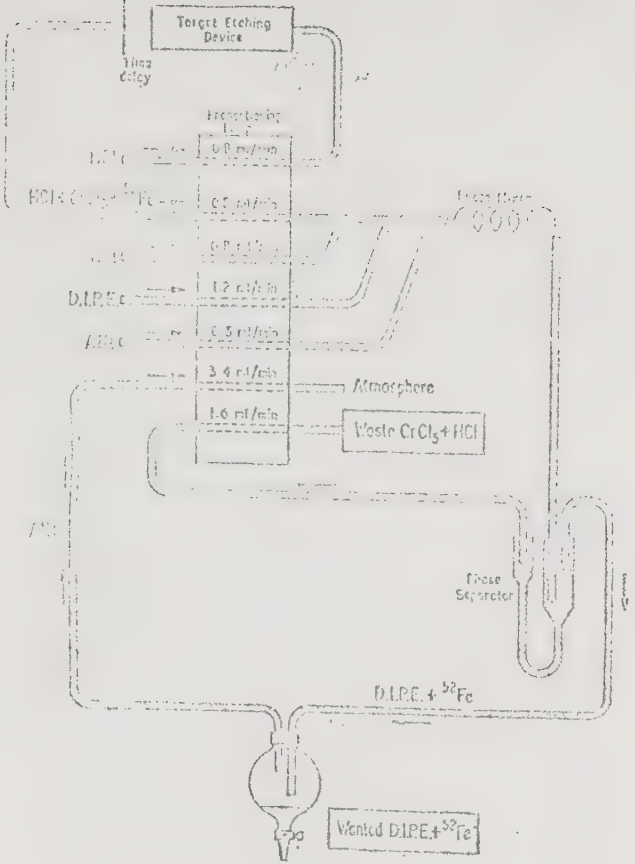


Fig. 1. Diagramme de séparation du ^{52}Fe sans entraineur à partir d'une cible en chrome.

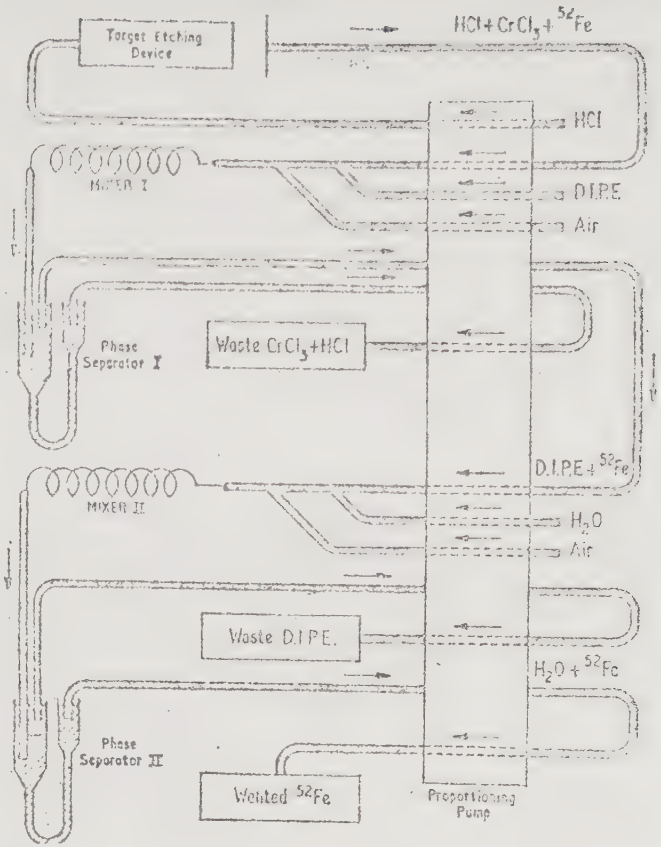


Fig. 2. Diagramme de séparation du ^{52}Fe avec entraineur à partir d'une cible en chrome.

D'après SILVESTER et SUGDEN

R E F E R E N C E S

---

1 - E. B. SANDELL et P. F. CUMMINGS. Anal. Chem. 21, 1356 (1949), Anal. Chem. 24, 1850 (1952).

2 - K. MOTOJIMA et H. HASHITANI. Japan Analyst. 7, 33, (1958).

3 - D. W. MARGUERUM et C. V. BANKS. Anal. Chem. 26, 200 (1954).

4 - R. PECSOK et R. PARKHURST. Anal. Chem. 28, 1920 , (1955).

5 - L. L. LEWIS, M. J. NARDOZZI, L. M. MELNICK. Anal. Chem. 33, 135I (1961).

6 - JULIANO, J. O., KOCHER W. C., NAIMAN, T. O. and MITCHELL, A. C., Phys. Rev. 113, 602 (1959).

7 - GLENN, H. W., Private communication (1962).

8 - GREENBERG, M. L., ATKINS, H. L., and SCHIFFER, L.M. : Erythropoietic and reticulaendothelial function in bone marrow in dogs. Science 152 : 526-528, 1966.

9 - ANGER, H. O., and VAN DIKE, D. : Human bone marrow distribution shown in vivo by iron-52 and the positron scintillation camera. Science 144 : 1587-1589, 1964.

10 - VAN DIKE, D., and ANGER, H. O., : Patterns of marrow hypertrophy and atrophy in man. J. Nucl. Med. 6 : 109-120, 1965.

11 - ANGER, H. O. : Whole-body scanner, Mark II (abstr.) J. Nucl. Med. 7 : 331, 1966.

12 - EDWARDS, C. L., ANDREWS, G. A., SITTERSON, B. W., and KNISELEY, R. M. : Clinical bon marrow scanning with radioisotopes. Blood 23 : 741-756, 1964.

13 - MIALE, A., Jr, GAGNON, A., DECESARE, W., and RATH, C. : Scintillation camera studies of bone marrow in blood dyscrasias. J. Nucl. Med. 7 : 347, 1966.

14 - HARPER, P. V., LATHROP, K.A., and RICHARDS, P. : Tc^{99m} as a radio-colloïd. J. Nucl. Med. 5 : 382, 1964.

15 - ANGER, H. O., VAN DYKE, D. C., GOTTSCHALK, A., YANO, Y., and SCHAER, L. R. : The scintillation camera in diagnosis and research. Nucleonics 23 (1) : 57-62, 1965.

16 - BOTHWELL, T. H., and FINCH, C.A. : Iron Metabolism. Boston, Little, Brown, 1962, P. 39.

17 - SMITH, E. M. : Internal dose calculation for ^{99m}Tc. J. Nucl. Med. 6 : 231-251, 1965.

18 - YANO, Y., and ANGER, H. O. : Production and chemical processing of iron-52 for medical use. Int. J. Appl. Tadiat. 16, 153-156, 1965.

19 - POLLYCOVE, M. : FERROKINETICS. Techniques. In Eisenstoffwechsel : Beitrage zur Forschung und Klinik. Stuttgart, G. T. Verlag, 1959, pp. 20-40.

20 - KATO, M. : Distribution and excretion of radio-manganese administered to the mouse. Quart. J. Exp. Physiol. 48 : 355-378, 1963.

21 - BRUNER, H. D., PERKINSON, J. D., Jr, and HAYES, R. L. Deposition of Mn in the tyroid using Mn $^{52-54}$; Fed. Proc. 12 : 305-306, 1953.

22 - MOHAMED, M. S., and GREENBERG, D. M. : A tracer study with Mn^{56} on chicks vith perosis produced by a synthetic manganese deficient diet. Proc. Soc. Exp. Biol. Med. 54 : 197-200, 1943.

23 - GARCIA, J. F. : Radioiron time-distribution strudies at various ages in the normal male rat. Amer. J. Physiol. 190 : 31-36, 1957.

24 - ALPEN, E. L., and CRANMORE, D. : Cellular kinetics and iron utilisation in bone marrow as observed by Fe^{59} radioautography. Ann. N. Y. Acad. Sci. 77 : 753-765 (1959).

25 - VAN DYKE, D., NOHR, M. L., and LAWRENCE, J. H. : Erythropoietin in the urine of normal and erythropoietically abnormal human beings. Blood, 28 : 535-43, 1966.

26 - CUSTER, R. P. : An Atlas of the blood and bone marrow. Philadelphia W. B. Saunders Co., 1949.

27 - Conference on Erythropoietin N. A. Acad. Sci. 1966.

28 - VAN DYKE, D., ANGER, H., and POLLYCOVE, M. : The effect of erythropoietic stimulation on marrow distribution in man, rabbit, and rat shown by Fe^{59} and Fe^{52}. Blood 24 : 356-371, 1964.

29 - ZILVERSMIT, D. B., BOYD, G. A., and BRUCER, M. : The effect of particle size on blood clearance and tissue distribution of radioactive gold colloids. J. Lab. Clin. Med. 40 : 255-260, 1952.

30 - VAN DYKE, D., GARCIA, J. F., and LAWRENCE, J. H., : Concentration of highly potent erythropoietic activity from urine of anemic patients. Proc. Soc. Exp. Biol. Med. 96 : 541-544, 1957.

31 - MORSE, B. S., and STOHLMAN, F., Jr : Regulation of erythropoiesis, XVIII. The effect of vincristine and erythropoietin on bon marrow. J. Clin. Invest. 45 : 1241-1250, 1966.

32 - SILVESTER, D. J., and SUGDEN, J., Production of carrier-free iron 52, for medical use. Nature 210 1282-3, 1966.

C O B A L T

Elément stable : $^{59}_{27}Co$

PHYSIQUE . Les isotopes du Cobalt obtenus au Cyclotron sont les suivants :

Isotopes	*1/2 vie*	*Mode de décroissance*	*Energie de la radiation en Mev.*	*Mode de Production*
Co^{54}	0,18 s.	β^+	> 7,4	Fe^{54} (p-n)
Co^{55}	18,2 h.	β^+, EC	β^+ : 1,5	Fe^{54} (dn)
			γ : 0,477,0935,1.41	Fe^{54} (pγ)
				Fe^{56} (p2n)
				Ni^{58} (pα)
Co^{56}	72 j.	EC, β^+	γ : 0.845,1.26,1.74	Fe^{56} (pn)
			2.01,2.55,3.25	Ni^{58} (dα)
Co^{57}	270 j.	β^+	β^+ : 0.26	Fe^{56} (d-n)
			γ : 0.119,0.131	Fe^{56} (p-γ)
Co^{58m}	9,2 h.	IT	γ : 0.025	
Co^{58}	72 j.	EC, β^+	β^+ : 0,47	Mn^{55} (α-n)
			γ 0,81	Fe^{57} (dn)
			1,62	Co^{59} (p pn)
			0,51 (avec β^+)	Fe^{58} (pn)
				Ni^{62} (pαn)
				Ni^{60} (αpn)

Parmi les isotopes β^+ du Cobalt deux nous intéressent particulièrement le ^{55}Co de demi-vie 18,2 heures fabriqué à partir du Fer ou du Nickel et le ^{58m}Co de demi-vie 9,2 h. avec un γ de conversion interne à 25 Kev fabriqué à partir d'une cible de Mn ou de Fer ou encore Co et Ni .

La chimie de cet élément aura pour but principal de séparer Manganèse, Fer, Cobalt, Nickel .

CHIMIE .

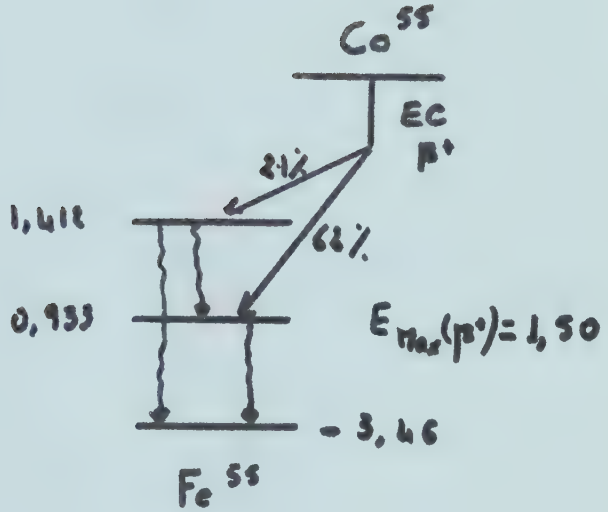
Le Cobalt inséré entre le Fer et le Nickel dans le tableau de Mendeleev possède des propriétés intermédiaires à ces deux éléments .

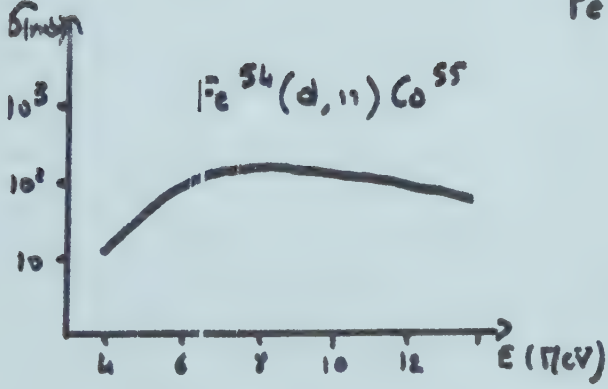
Le Cobalt admet des valences +2 et +3, mais peut aussi avoir la valence + 1 (Nitrosyle) ou + 4 (Fluorure) . Le Cobalt chargé deux fois est plus stable, quant au Co^{3+} il se montre fort instable et un agent oxydant fort, il est inconnu en milieu aqueux, seuls des complexes du 3 existent, ce sont des cobaltinitrates, cobalticyanures. Du point de vue électrochimique le Cobalt est plus noble que le Nickel et que le Cadmium .

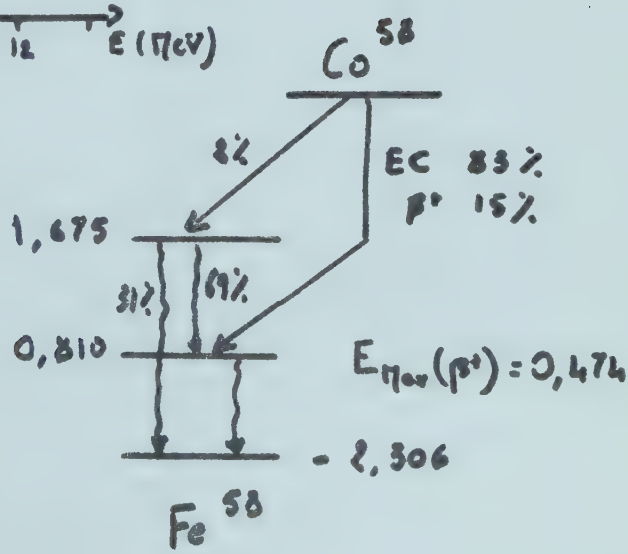
Les potentiels d'Oxydo-Réduction sont :

$$Co^{++} + 2e^- : Co \qquad Eo = -0,277 \text{ v}$$
$$Co^{+++} + e^- : Co^{++} \qquad Eo = 1,842 \text{ v} \qquad (1)$$

On peut dire dès maintenant que l'on peut séparer Co et Ni par précipitation sous forme d'hydroxydes.


Co 55
EC
β+
21%
1,411
62%
0,933
E max (β+) = 1,50
- 3,46
Fe 55


σ (mb)
Fe 54 (d, n) Co 55
10 3
10 2
10
4
6
8
10
12
E (MeV)


Co 58
8%
EC 85%
β+ 15%
1,675
31%
69%
0,810
E max (β+) = 0,474
- 2,306
Fe 58

L'oxyde de cobalt CoO est réduit à l'état métallique par l'aluminium .

Le Cobalt qui a une densité de 8, 9, une température de fusion de 1480° C, une température d'ébullition de 2900°C est dissous par l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique et l'acide sulfurique .

Les sels de Cobalt 2+ sont roses quand ils sont hydratés et bleus déshydratés (2) .

Le Cobalt trivalent forme de très nombreux complexes avec les donneurs de doublet (Ammonium - Amines). Il se forme des complexes organo-métalliques $RCoX_3$. Avec le Méthyliodure et le bromure de Phényl magnésium .

La séparation du Co peut se faire :

- par précipitation
- par dépôt électrochimique
- par solvant
- par chromatographie .

LE COBALT ET LES PRECIPITATIONS (3-40)

De nombreux corps précipitent le cobalt, nous citerons : H_2S , $(NH_4)\,2^S$, CH_3COONa, Acide succinique, acide étherhydrochlorhydrique, Cupferron (3) .

On peut effectuer une coprécipitation du CoS avec SnS_2 , pour l'éviter on mélange acroléine et gélatine à la solution (4) .

Les précipités de Phosphates ferriques en milieu acétique peuvent induire la séparation du Fe- Co- Ni (7) .

Le cupferron fixe plus facilement le fer que le Cobalt, on peut donc utiliser ce moyen pour séparer les deux éléments . Par contre l'αnitroso β naphtol ($[C_{10}H_6O\ (No)]_3\ Co$) forme un complexe avec le Cobalt mais pas avec le fer ni avec le Nickel (19-20) .

Pour séparer Nickel et Cobalt, on met les deux éléments en milieu acétique, acétate de Na, on ajoute une solution alcoolique de Diméthylgloxime, on sépare les ions Cobalt en solution et un précipité contenant le Nickel (17) .

Après précipitation du sulfure le Cobalt par H_2S et séparation du Ni, le précipité peut être transformé en NH_4 $CoPO_4$, H_2O, qui chauffé donne $CO_3P_2O_7$(21).

Les moyens de séparer CO-Ni ne manquent pas, on peut aussi ajouter à la solution du Nitrite de potassium en excès en milieu CH_3COOH, il se forme un cobaltinitrite (22) . Le Nickel, lui, peut être complexé par l'acide tartrique (24) .

Enfin, pour séparer électivement Cobalt et Fer, on précipite le Cobalt par l'Acridine (30) en se mettant en milieu chlorhydrique et en présence de sulfocyanure d'ammonium .

Le Cobalt en solution est précipité par la réaction suivante : en solution très acide, l'action de $NaNO_2$ transforme Co en Co $(NH_2)_6$ Co $(NO_2)_6$, si l'on ajoute Co (NH_3) 6 CL_3 on obtient un précipité cristallin (33) .

LE COBALT ELECTROCHIMIQUE

En solution ammoniacale et en milieu réducteur (sulfate d'hydrazine et bisulfite de Na) afin d'éviter le dépôt anodique, on peut séparer d'une façon très nette le Ni qui apparaît à - 0,95 volt et le Co qui survient à - 1,20 volt (41-42-43) .

LE COBALT ET LES SOLVANTS

Dans une solution 10 M HCL, 0,85 M $CoCl_2$ le 2 octanol sépare par extraction préférentielle le Co du Ni (44) .

Si on forme un thiocyanate de Co^{2+} et qu'on ajoute un ion Triphénylméthylarsonium, le sel formé est extrait par le (o) chlorobenzène . Le thiocyanate de CO^{2+} lui-même peut être extrait d'une solution par le mélange : Alcool amylique 35%, Ether 65% . Mais par cette technique les métaux gênants suivent, c'est-à-dire, Fer, Nickel, Cuivre et Zinc . Si on réduit le Fer trivalent par de l'acide citrique, le thiocyanate de fer ne sera pas extrait . Le polyéthylène glycol , le chlorure de méthyle et l'acétyl acétone font l'extraction élective du thiocyanate de Co (45-55) .

LES CHELATES DU COBALT .

Le 8 quinoléinol chelate le Cobalt, ce chelate est séparé en phase chloroformique (45-56) .

Afin de séparer Ni-Co, la diméthylgyoxime en milieu chloroformique peut prendre en charge le Ni et effectuer ainsi la séparation (57-58) .

Pour extraire le Ni peuvent être aussi utilisés: le cyclohexanedione-dioxime (59) et le furildioxime (60-61) . Le Co forme un complexe avec l'isonitrozoacétophenone ($C_6 H_5 CO CH = NOH$) que le nickel ne forme pas . Le cupferrate de cobalt peut être extrait par l'acide acétique dilué en milieu éthéré , le nickel ne le sera pas (62) .

Le Nickel donne avec la 3 hydroxy 1, 3diphényl triazine dans une zone de pH comprise entre 4, 4 et 7 un chelate soluble en phase chloroformique, le cobalt n'étant pas extrait (63) .

Le Cobalt est séparé du Fer par formation d'un complexe pour le premier avec la Thiosalicylidene éthylenediimine extractible par le chloroforme et stable en milieu HCl et NH_4OH (64) .

LE COBALT ET LA CHROMATOGRAPHIE

En solution aqueuse, une colonne d'Alumine peut servir à séparer le Co^{2+} de tous les autres cations (65-72) .

La formation de complexe donne une meilleure séparation ainsi le sel de l'α nitroso β naphtol qui permet d'extraire successivement Co^{2+} Fe^{+++} Ni^{2+} Cu^{2+} en milieu $CHCl_3$ (73) Co- Cu- Ni sont aussi séparés par des complexes avec le glycocolle sur du papier imprégné d'alumine (74) .

Les absorbants organiques comme la 8 hydroxyquinoléine en poudre permettent une séparation aisée (75) . Il apparaît même préférable de faire une colonne avec un mélange d'absorbants (76) .

{ 8 hydroxyquinoléine
{ Naphtoquinoléine
{ Cupferron

On peut utiliser des résines échangeuses d'ions même les échangeuses d'anions car en milieu chlorhydrique il se forme des complexes chargés négativement avec Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}, Fe^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} ; la résine Dowex 1 peut ainsi faire la séparation (77-82) .

Au lieu de HCl, il est égal d'utiliser HBr (< 7 H) pour séparer le Co du Cu , Zn, Ni .

Une résine Dowex 2 (200-400 mesh) pourra séparer le Cobalt du Fer et du Zinc (83) .

Les cyanures de Co^{2+} et Ni^{2+} seront séparés par une résine Dowex 1 (84) .

Il est possible aussi de faire une séparation sur papier du Nickel, du Cobalt avec comme solvant du N Tributylphosphate en milieu HCl - Méthanol (85) .

1°- Séparation de HELWIG -ASHIKAWA- CLOKIE - SMITH - Cobalt - Fer . (The separation of Iron and Cobalt on Synthetic Resin) USHEC Report UCRL - 2296 (1954) .

La formation du ^{55}Co par ^{54}Fe (d, n) du ^{54}Co par ^{54}Fe (p, n), du ^{56}Co par ^{56}Fe (p, n) ou par ^{56}Fe (d, 2n) enfin du ^{58}Co par ^{58}Fe (p, n) montre que le fer est un élément cible important dans la fabrication des isotopes du Cobalt . Cependant la richesse de la cible en élément Fer qui permet la formation de l'isotope Cobalt recherché est à envisager :

Fer 54	5, 82 %
Fer 56	91, 66 %
Fer 57	2, 19 %
Fer 58	0, 33 %

L'utilisation du Fer 54 nécessite l'emploi d'une cible enrichie car la réaction ^{54}Fe (d n) formant du ^{55}Co a pour réaction parasite principale ^{56}Fe (d, n) ^{57}Co ; ce dernier isotope a une période de 270 jours qui rend le ^{55}Co contaminé inutilisable .

Devant le fait que le Fer 56 est en gros pourcentage dans le Fer naturel , nous choisirons d'autres réactions conduisant aux mêmes isotopes du Cobalt recherchés à partir d'une cible naturelle . En effet une réaction ^{56}Fe (p2n) donnera le ^{55}Co de période 18 h avec formation parasite de ^{56}Fe (p, n) ^{56}Co et ^{57}Fe (p2n) ^{56}Co . en quantité que l'on peut rendre négligeable en calibrant l'énergie en protons . En utilisant une cible enrichie en Fe 56 qui coût moins cher qu'une cible enrichie en Fer 54, il n'y aura aucune réaction parasite .

- En milieu oxydant fort on fait une solution de la cible de Fer puis on ajoute un entraîneur au Fer . On évapore à sec, on dissout le résidu dans 5 M de HCl et l'on transforme la solution sur une résine Dowex 1 (200 - 400 mesh) conditionnée préalablement en HCl 5 M.

- On effectue l'élution des métaux restés fixés sur la résine par 20 ml de HCl 5 M.
- La solution peut être concentrée par évaporation .

2°- Séparation de LILLY rapportée par MEINKE - Cobalt - Nickel - Chemical Procedures Used in the Bombardement at Berkley OSAEC Report No AECD 2738 (1949)

La méthode utilisée est très rapide, de l'ordre de 10 minutes , elle utilise une technique d'extraction par solvant et de précipitation .

La cible de Nickel naturel comprend :

Ni 58	67,88 %
Ni 60	26,23 %
Ni 61	1,19 %
Ni 62	3,66 %
Ni 64	1,08 %

Avec une cible enrichie en Ni 58 on peut faire les réactions :

^{58}Ni (d α) ^{55}Co (18 h)

^{58}Ni (d, α) ^{56}Co (77,3 jours)

Pour la première réaction la réaction parasite ^{58}Ni (p pn) ^{57}Ni donne un élément aisément séparable. La nécessité d'utiliser une cible enrichie apparaît quand on sait que la réaction ^{60}Ni (p, α) donne l'élément CO57 (270 jours) . De même pour la deuxième réaction la formation de ^{58}Co (71 jours) par ^{60}Ni (d, α) avec du ^{56}Co est ennuyeuse du fait de la période analogue et des raies γ semblables (0,81 et 0,85 kev respectivement) : il sera donc nécessaire là aussi d'utiliser une cible enrichie .

Avec une cible enrichie en Ni 60 on pourra faire la réaction :

^{60}Ni (α pn) ^{58}Co (71 jours)

car la réaction parasite 58 Ni (α pn) ^{56}Co est à proscrire.

- On dissout la feuille de Ni (3 à 5 mg dans une solution de HNO_3 6N chaud (0,5 ml) .
- On porte à siccité à chaud .
- On ajoute 3 ou 4 gouttes de HCl concentré et chaud et on évapore à sec (deux fois) .
- On ajoute 2 mg de chlorure de Cobalt comme entraîneur et on chauffe doucement . On dilue à 10 ml avec de l'eau .
- On ajoute 5 mg de SCN NH_4 solide et on agite violemment jusqu'à dissolution . On fait l'extraction du complexe de Cobalt en agitant avec un volume égal d'une solution éther éthylique - alcool amylique (1/1) .
- Le solvant aqueux est écarté .
- On ajoute 10 ml de NH_4 OH 6N au solvant organique pour détruire le complexe CoSCN et réextraire le cobalt .
- On chauffe la solution à ébullition et on précipite CoS en ajoutant NH_4 HS .

3°- Séparation de LILLY rapportée par MEINKE Cobalt - Nickel . (Même référence que pour le précédent mode de séparation) .

Cette méthode par précipitation dure 4 heures .

- On dissout la cible en Nickel de 1 à 2 mg dans le plus petit volume possible de HNO_3 . On transforme les nitrates en chlorures en ajoutant successivement des fractions de HCl concentré . On ajoute 25 à 50 mg de Cobalt et 75 mg de Cuivre .

- On dilue l'échantillon à 500ml et on ajoute NH_4OH jusqu'à ce que la solution soit neutre ou très légèrement acide .
- On ajoute NH_4HSO_3 concentré, millilitre par millilitre, jusqu'à ce que le cuivre soit réduit (absence de coloration bleue quand on ajoute quelques gouttes de solution de NH_4OH). On ajoute NH_4 SCN solide dissous dans une petite quantité d' eau jusqu'à ce que la précipitation soit complète .
- On précipite Cu $(SCN)_2$ et NI $(SCN)_2$ en chauffant, on filtre sur papier Whatman 42 et on écarte le précipité.
- On fait bouillir la solution contenant Co $(SCN)_2$ pour éliminer SO_2 et on ajoute 23 ml de HCl concentré pour 100 ml de solution .
- On ajoute une solution fraîchement préparée d'α nitroso β naphtol, en effectuant la dissolution de 10 mg de produit dans 100 ml d'acide acétique à 50% . Il se forme un précipité .
- On passe le précipité sur papier filtre, on le lave abondamment par HCl 6N puis avec de l'eau tiède .
- Le précipité est incinéré .
- On dissout le CoO formé dans HCl et on ajoute 100mg de Cu et 25 mg de NI et on refait l'opération .
- Ensuite le CoO final est transformé en $CoCl_2$ en traitant l'oxyde de Cobalt par du chlore anhydre à 650°C pendant 30 minutes .

4°- Séparation de LILLY rapportée par MEINKE Cobalt-Nickel (Même référence que pour le précédent mode de séparation).

Durée de la séparation : une heure .

Cette technique utilise conjointement : Précipitation et Extraction par Solvant .

- On dissout la feuille de Ni (3 à 5 mg) avec quelques gouttes de HNO_3 concentré et on met la solution à ébullition avec HCl en séparant des nitrates .

La dose orale ingérée par le patient doit être de 1 à 2 µg Fe $(OH)_3$ par un papier Whatman n°42 et on le lave par une petite quantité de NH_4 Cl 1 %. On met le filtrat à un pH faiblement acide (HCl) .

- On ajoute NH_4 HSO_3 goutte à goutte qui réduit le cuivre, puis NH_4 SCN dissous dans l'eau jusqu'à précipitation complète .
- On coagule Cu SCN par la chaleur et on le sépare par filtration . Le filtrat est porté à ébullition pour éliminer le SO_2 .

5°- Séparation du Co^{60m} et du CO^{59} par MEINKE ET KAISER (de TALANTA - 3255 1960).

Par réaction ^{59}Co (n γ) ^{60m}Co (10, 5 mn) sur des Tissus ou des solutions de Vitamine B 12 .

Cette technique utilise une extraction par solvant et une précipitation .

- L'échantillon qui pèse 0, 275 à 0, 300 g est laissé en atmosphère d'air sec à la température de la pièce pendant 24 h, puis il est placé dans un film en polyéthylène très fin qui est ensuite fermé par thermoscellage .
  L'échantillon ainsi préparé est irradié à puissance maximale pendant 30 minutes .
- Pendant l'irradiation on prépare un creuset en nickel contenant 10 mg d'entraîneur Co^{3+} en solution et une quantité connue de Co^{60} (5, 27 années) .
  Quelques pastilles de NaOH (2 ou 3) sont ajoutées à la solution et le mélange est chauffé jusqu'à siccité presque complète . Après avoir refroidi la solution , 10 grammes de Na_2O_2 sont ajoutés dans le creuset et mélangés .
- A la fin de l'irradiation, l'échantillon irradié est transféré dans le creuset et laissé au contact du mélange pendant une minute . Après avoir refroidi la substance,

- On ajoute 2 mg de Co, 2 mg de Fe, 5 mg de Cu en solutions chlorhydriques .
- On amène la solution à un volume de 50 ml et on chauffe à ébullition . On précipite Fe $(OH)_3$ en ajoutant NH_4 OH en excès et on coagule le précipité par la chaleur. On filtre, on dissout le mélange dans 50ml d'eau distillée puis on ajoute 15 à 20 ml d'acide acétique glacé doucement à la solution .
- Le mélange à pH 5-6 est transféré dans une ampoule à séparation contenant 25 ml de 8 hydroxyquinoléine . (solution à 3% dans le chloroforme) et agité pendant une minute . On écarte la phase aqueuse .
- Le Cobalt est extrait en retour de la phase organique en ajoutant 10 ml de HCl 9 M et après avoir agité pendant une minute .
- Après avoir écarté la phase organique, le Cobalt est précipité de la solution chlorhydrique par Na_2O_2 . Le précipité est lavé à l'eau, il est prêt pour le comptage .
- Le taux de 60 m CO produit est déterminé sur le pic photo-électrique 0,059 Mev .
- Le taux de ^{60}CO retenu est mesuré dans le précipité en regardant son activité à 1,17 et 1,33 Mev . Ceci afin de connaître le rendement de la réaction d'extraction .
- Il est nécessaire de connaître le Flux de neutrons, et la section efficace de la réaction ^{59}CO (n, γ) ^{60m}Co afin de déterminer la quantité de Cobalt contenue dans l'échantillon .

APPLICATIONS MEDICALES (86 -154)

Le Co^{55} avec sa raie la plus basse de 0,477 Mev et sa période extrêmement courte de 18 heures permettrait de donner au malade une activité spécifique élevée la Vitamine B 12 stabilisée en solution d'alcool benzylique .

- pour avoir l'absorption maximale,cet isotope permettrait la préparation extemporanée de Vitamine B 12 de haute activité . Les courbes d'absorption de vitamine B 12 (test de Schilling) et le test de Glass pourraient être menés sans irradier le patient trop longtemps, et surtout cette technique possèderait l'énorme avantage de pouvoir permettre de reconduire l'examen avec facteur intrinsèque dans des temps très brefs .

Cependant l'obtention de vitamine B 12 exogène par le Streptomyces griseus et endogène par une levure demande au moins une semaine ce qui a obligé les préparateurs à utiliser le Co^{56} et le Co^{57} . Une technique par échange du Cobalt avec le Co^{55} ouvrirait la porte à une vitamine B 12 à courte vie .

La possibilité de marquer l'hématoporphyrine avec du Co^{55}, de suivre son devenir dans le système lymphatique et de visualiser les ganglions mésentériques sont à l'étude (153-154) .

REFERENCES

1 - Centre d'Information du Cobalt, Cobalt Monograph, p. 122, Centre d'Information, Brussels, 1960.

2 - HOLNESS, H., Avanced Inorganic Qualitative Analysis by Semi-Micro Methods, p. 93-95, Pitman, London, 1957.

3 - HILLEBRAND, W.F., LUNDELL, G.E.F., BRIGHT, H.A., and HOFFMAN, J.I., Applied Inorganic Analysis, 2nd Ed., p. 417-424, J. Wiley and Sons, New-York, 1953.

4 - FLAGG, J.F., J. AM. Chem. Soc. 63, 3150 (1941).

5 - BRITTON, H.T.S., Hydrogen Ions, 4th Ed., Van Nostrand, New-York, 1956.

6 - LUNDELL, G.E.F., and KNOWLES, H.B., J. Am. Chem. Soc. 45, 680 (1923).

7 - YOUNG, R.S., and HALL, AKJ., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 18, 262 (1946).

8 - NORTH, V. and WELLS, R.C., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 14, 859, (1942).

9 - HILLEBRAND, W.F., et al., op. cit., p. 418.

10 - HOFFMAN, J. I., J. Research Natl. Bur. Standards, 7 883 (1931).

11 - HILLEBRAND, W.F., et al. op. Cit. p. 85.

12 - HILLEBRAND, W.F., et al. op. Cit. p. 89.

13 - AUGER, V., LAFONTAINE, L., and CORPAN, C., Compt. Rend., 180, 376 (1925).

14 - BURGESS, G., Z. Angew. Chem. 9, 596, (1896).

15 - VON KNORRE, G., Z. Angew. Chem. 264 (1893).

16 - MAYR, C. and FEIGL, F., Z. Anal. Chem. 90, 15 (1932).

17 - HILLEBRAND, W.F., et al., op. Cit., p. 408-412.

18 - HILLEBRAND, W.F., et al., op. Cit., p. 440-441.

19 - BOGSHAW, B., Analyst 84, 475-504 (1959).

20 - WESTERMARK, T. and FINEMAN, T., Proceedings, 2nd Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy, 1958 28, 506, United Nations, New-York, 1959.

21 - WILLIAMS, W.J., op. Cit., p. 90.

22 - FISCHER, N.W., Pogg. Ann. 72, 477 (1847).

23 - BROOKSBANK, W.A., LEDDICOTTE, G.W., and DEAN, J.A. Anal. Chem. 30, 1785 (1958).

24 - HALLMANN, S., Anal. Chem. 22, 1519 (1950).

25 - SMITH, R.R., PASSELL, T.O., and REEDER, S.D., "Radiochemical Analyses for Fe, Cr, Ni and Co in Corrosion Products,"
USAEC report No. AECD-3889 (1955).

26 - BROUGHTON, D.B., LAING, M.E., and WENTWORTH, R. I., Anal. Chem. 19, 72, (1947).

27 - HOROWITZ, O., Anal. Chem. 20, 89 (1948).

28 - BAKER, L.C.W., and Mc CUTCHEN, T.P., Anal. Chem.22, 944 (1950).

29 - SINHA, S.K. and SHOME, S.C., Anal. Chimica Acta. 21, 459 (1959).

30 - WAHAMATSU, S., Japan Analyst 6, 426 (1957).

31 - SPACU, G., and GHEORGHUI, C., Analele Univ., C.I. Parhon Bucuresti 10, 51 (1956).

32 - ANDREW, T.R., and GENTRY, C.H.R., Metallurgia, 60, 357 (1959).

33 - PESTEA, I., and ANTONESCU, E., Rev. Chem. 8 591 (1957).

34 - STURGES, U., Kerenergie, 1, 553 (1958).

35 - SMYTHE, L.E., and GATEHOUSE, B.M., Anal. Chem. 27 901 (1955).

36 - ORNDORFF, W.R. and NICHOLS, M.L., J. Am. Chem. Soc. 45, 1439 (1923).

37 - GARRIDO, J., Anales Fis. Quim. 43, 1195 (1947).

38 - TAURINS, A., Z. Anal. Chem. 101, 357 (1935).

39 - MAJUMDAR, A., and DE, A.K., J. Indian Chem. Soc. 30, 123 (1953).

40 - GILLIS, J., HOSTE, J., and PIJCK, J., Micro him. Acta 244 (1953).

41 - WILLIAMS, W.J., Talanta 1, 88-104 (1958).

42 - WAGENMANN, K., Metall. u. Erg. 18, 447 (1921).

43 - LINGANE, J. J., and PAGE, J. A., Anal. Chim. Acta 13 281 (1955).

44 - GARWIN, L., and HIXSON, A.M., Ind. Eng. Chem. 41, 2303 (1949).

45 - DWYER, F.P., and GIBSON, N.A., Analyst 76, 548 (1951).

46 - ELLIS, F. W., and GIBSON, N. A., Anal. Chim. Acta 9, 369 (1953).

47 - BOYLESS, N.S., and PICKERING, R.W., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 18, 446 (1946).

48 - ZIEGLER, M., Z. Anal. Chem. 171, 111 (1959).

49 - BROWN, W.B. and STIENBACK, J.F., Anal. Chem. 31, 1805 (1959).

50 - POTRATZ, H. A., "A rapid Method for the determination of Cobalt in Uranium,"in USAEC Report CC-464.

51 - MILLER, R.R., and BRANDT, W.W., Anal. Chem. 26, 1968 (1954).

52 - TABUSHI, M., Bull. Inst. Chem. Research. Kioto Univ. 37, 252 (1959).

53 - MORRISON, G. H., and FREISER, H., op. Cit., p. 158-159.

54 - MORRISON, G. H., and FREISER, H., op. cit., p.202.

55 - MOELLER, T., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 15, 271, 346 (1943).

56 - DUFFIELD, W.D., Analyst 84, 455 (1959).

57 - HALL, A.J., and YOUNG, R.S., Analyst 71, 1479 (1949).

58 - SANDELL, E. B., and PERLICH, R.W., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 11, 309 (1939).

59 - BUTTS, P.G., GAHLER, A. R., and MELLON, M. G., Metal Fimshy 49, 50 (1951).

60 - GAHLER, A.R., MITCHELL, A.M., and MELLON, M. G., Anal. Chem. 23, 500 (1951).

61 - TAYLOR, C. G., Analyst 81, 369 (1956).

62 - AUGER, V., LAFONTAINE, V., and CASPAR, C., Compt. Rend. 180, 376 (1925).

63 - SAGANI, N. C., and BATTACHORYA, S. C., Anal. Chem. 28, 81, 1616 (1956).

64 - BECK, G., Mikrochemie ver. Michrochem Geta 33, 188 (1947).

65 - SCHAWAB, G. M., and JOCKERS, K., Naturwissenschaft 25, 44 (1937).

66 - SACCONI, L., GAZZ. Chim. Ital. 78, 583 (1948).

67 - SACCONI, L., GAZZ. Chim. Ital. 79, 141 (1949).

68 - SACCONI, L., ibid., p. 152.

69 - SACCONI, L., Nature 164, 70 (1949).

70 - VENTURELLO, G., and AGLIARDI, N., Chemical Abstracts 36, 5439b (1942).

71 - TANAKA, M., and SHIBATA, M., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. 71, 254, 312 (1950).

72 - TANAKA, M., and SHIBATA, M., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. 72, 221 (1951).

73 - PAULAIS, R., Chemical Abstracts 41, 35000d (1947).

74 - FLOOD, H., Discuss. Faraday Soc. 7, 190 (1949).

75 - ERLENMEYER, H., and DAHN, H., Helv. Chim. Acta 22, 1369 (1939).

76 - SHEMYAKIN, F.M., and MITSELOVSKI, E. A., Chemical Abstracts 43, 8973b (1949).

77 - KENNEDY, J., and DAVIS, R.V., J. Inorg. and Nuclear Chem. 12, 193-8 (1959).

78 - KRAUS, K.A., and MOORE, G.E., J. Am. Chem. Soc. 75, 1460 (1953).

79 - KRAUS, K.A., and NELSON, F., J. Am. Chem. Soc. 76, 984 (1954).

80 - KRAUS, K.A., NELSON, F., CLOUGH, F.B., and CARLSTON, R. C., J. Am. Chem. Soc. 77, 1391 (1955).

81 - KRAUS, K.A., NELSON, F., and SMITH, G.W., J. Phys. Chem. 58, 11 (1954).

82 - MOORE, G. E. and KRAUS, K.A., J. Am. Chem. Soc. 72, 5792 (1950).

83 - BONI, A. L., Anal. Chem. 32, 599 (1960).

84 - ZEIGLER, M., and RITTNER, W., Z. Anal. Chem. 165, 197-200 (1959).

85 - WEIDMANN, G. R., Can J. Chem. 37, 830 (1959).

86 - CHAIET, L., ROSENBLUM, C., and WOODBURY, D.T., Biosynthesis of radioactive vitamin B_{12} containing Cobalt-60. Science, Vol. 3, pp. 601-602, (1950).

87 - SMITH, E. L., HOCKENHULL, D. J. D., and QUILTER, A. R. J., Tracer studies with the B_{12} Vitamins. II Biosynthesis of Vitamin B_{12} labelled with ^{60}Co and 32 P. Biochemical journal, vol. 52, pp. 387-388, (1952).

88 - BRADLEY, J.E., SMITH, E. L., BAKER, S. J., and MOLLIN, D. L., The use of the radioactive isotope of Cobalt Co^{58} for the preparation of labelled Vitamin B_{12}. Lancet, Vol.ii,pp. 476-477, september 4th, 1954.

89 - GLASS, G. B. J., Intrinsic factor : properties and physiology, pp. 61-90, in Series Haematologica, 3 (S. V., BJORKMAN, editor) Vitamin B_{12} and folic acid. Munksgaard, Copenhagen, 1965, 118 pp.

90 - HOEDEMAEKER, P. J., ABELS, J., WACHTERS, J. J., ARENDS, A., and NIEWEG, H. O., Investigations about the site of production of Castle's gastric intrinsic factor. Laboraty Investigation, vol. 13, pp. 1394-1399, (1964).

91 - ABELS, J., and SCHILLING, R. F., Protection of intrinsic factor by vitamin B_{12}. Journal of Laboraty and Clinical Medicine, vol. 64, pp. 375-384, 1964.

92 - ARDEMAN, S., and CHANARIN, I., Assay of gastric intrinsic factor in the diagnosts of Addisonian pernissious anaemia. British Journal of Haematology, vol. II, pp. 305-314 (1965).

93 - GLASS, G. B. J., BOYD, L J., and STEPHANSON, L., Intestinal absorption of vitamin B_{12} in man. Science, vol. 120, pp. 74-75, (1954).

94 - BAKER, S. J., and MOLLIN, D. L., The relationship between intrinsic factor and the intestinal absorption of vitamin B_{12}. British Journal of Haematology, vol. I, pp. 46-51, (1955).

95 - MOLLIN, D. L., Radioactive vitamin B_{12} in the study of blood diseases. British Medical bulletin, vol. 15, pp. 8-13, (1959).

96 - ABELS, J., VEGTER, J. J. M., WOLDRING, M. G., JANS, J. H., and NIEWEG, H. O., Tje physiologic mechanism of vitamin B_{12} absorption. Acta Medica Scandinavica, vol. 165, pp. 105-113, (1959).

97 - BOOTH, C. C., and MOLLIN, D. L., The site of absorption of vitamin B_{12} in man. Lancet, vol. i, pp. 18-21, January 3rd, (1959).

98 - BOOTH, C.C., MACINTYRE, I., and MOLLIN, D. L., Nutritional problems associated with extensive lesions of the distal small intestine in man. Quartely journal of Medicine, vol. 33, pp. 401-420, (1964).

99 - GRÄSBECK, R., KANTERO, I., and SIURALA, M., Influence of calcium ions on vitamin B_{12} absorption in steatorrhoea and pernicious anaemia. Lancet vol. i, p. 234, january 31st, (1959).

100 - HERBERT, V., Mechanism of intrinsic factor in everted sacs of rat small intestine. Journal of Clinical Investigation, vol. 38, pp. 102-109, 1959.

101 - COOPER, B. A., and CASTLE, W. B., Sequential mechanisms in the enhanced absorption of vitamin B_{12} by intrinsic factor in the rat. Journal of Clinical Investigation, vol. 39, pp. 199-214, 1960.

102 - VEEGER, W., ABELS, J., HELLEMANS, N., and NIEWEG, H. O., Effect of sodium bicarbonate and pancreatin on the absorption of vitamin B_{12} and fat in pancreatic insufficiency. New England Journal of Medicine, vol. 267, pp. 1341-1344, (1962).

103 - BOOTH, C. C., and MOLLIN, D. L., Plasma, tissue and urinay radioactivity after oral administration of ^{56}Co-Labelled vitamin B_{12}. British Journal of Haematology, vol. 2, pp. 223-236, (1956).

104 - DOSCHERHOLMEN, A. and HAGEN, P. S., Radioactive Vitamin B_{12} absorption studies : results of direct measurement of radioactivity in the blood (abstract only). Journal of Clinical Investigation, vol. 35, p. 699, (1956).

105 - GLASS, G. B. J., BOYD, L. J., and GELLIN, G. A., Surface scintillation measurements in humans of the uptake of parenterally administered radioactive Vitamin B_{12} . Blood, vol. 10, pp. 95-114, (1955).

106 - ROSENBLUM, C., Radiation comparaison of cobalt isotopes. American journal of Clinical Nutrition, vol. 8, pp. 276-282, (1960).

107 - SCHLOESSER, L. L., DESHPANDE, P., and SCHILLING, R. F., Biologic turnover rate of cyanocobalamin (Vitamin B_{12}) in human liver. Archives of Internal Medicine, vol. 101, pp. 306-309, (1958).

108 - ROSENBLUM, C., Radioactive vitamin B_{12} and its application in biochemical research, pp. 306-318, in vitamin B_{12} und intrinsic Factor (H.C. Heinrich, ed.) 2 Europ. symp., Hamburg, 1961, Enke, Stuttgart, 798 pp., (1962).

109 - MOLLIN, D. L., and BAKER, S. J., The absorption and excretion of vitamin B_{12} in man PP. 52-68, in the biochemistry of vitamin B_{12} (R.T. WILLIAMS,ed.) a symposium. Biochemical Society Symposia, No. 13. Cambridge University Press. (1955).

110 - SMITH, E. L., Instability or radioactive vitamin B_{12}. Lancet, vol. i, pp. 387-388, February 21st, 1959.

111 - ROSENBLUM C., Stability of radioactive vitamin B_{12}, pp. 294-305, in vitamin B_{12} und intrinsic Factor (H. C. Heinrich, ed.) 2 Europ. Symp., Hamburg, 1961, Enke, Stuttgart, 1962, 798 pp.

112 - BAYLY, R. J., and EVANS, E. A., Stability and storage of compounds labelled with radioisotopes. Journal of labelled Compounds, vol. 2, pp. 1-34 (1966).

113 - HEINLE, R. W., WELCH, A. D., SCHARF, V., MEACHAM, G. C., and PRUSOFF, W. H., Studies of excretion (and absorption) of Co^{60} - labelled vitamin B_{12} in pernicious anaemia. Transactions of the Association of American Physicians vol. 65, pp.214-222, (1952).

114 - MOLLIN, D. L., BOOTH, C. C., and BAKER, S.J., The absorption of vitamin B_{12} in control subjects, in Addisonian pernicious anaemia and in the malabsorption syndrome. British journal of Haematology, vol. 3, pp. 412-428, (1957).

115 - GANATRA, R. D., SUNDARAM, K., DESAI, K. B., and GAITONDE, B. B., Determination of absorption of vitamin B_{12} by a double isotope tracer technique. Journal of Nuclear Medicine vol. 6, pp.459-464, (1965).

116 - GLASS, G. B. J., BOYD, L.J., GELLIN, G.A., and STEPHANSON, L., Uptake of radioactive vitamin B_{12} by the liver in humans, test for measurmeent of intestinal absorption of vitamin B_{12} and intrinsic factor activity. Archives of Biochemistry and Biophysics, vol. 51, pp. 251-257, (1954).

117 - GLASS, G. B. J., BOYD, L. J. and EBIN, L. Radioactive Vitamin B_{12} in the liver. I. Hepatic uptake of Co^{60} B_{12} in liver disease. Journal of Laboratory and Clinical Medicine, vol. 52, pp.849-859, (1958).

118 - HEINRICH, H. C., GABBE, E. E., and WHANG, D. H., Empfindlichkeitsund Gütekenngrossen des Hamburger 4n Gossraum-Radioaktivitätsdetektors mit flüssigem organischem Szintillator. III. Atompraxis, vol. 12, pp. 150-154.

119 - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Clinical uses of wholebody counting. Vienna, I.A.E.A., 1966 291 pp.

120 - WARNER, G. T., and OLIVER, R. A., whole-body counter for clinical measurements utilizing the "shadow shield" technique. Physics in Medicine and Biology, vol. 11, pp. 83-94 (1966).

121 - CALLENDER, S. T., WITTS, L. J., WARNER, G. T. and OLIVER, R., The use of a simple whole-body counter for haematological investigations. Brtish journal of Haematology, vol.12,pp.276-282 (1966).

122 - SCHILLING, R. F., Intrinsic factor studies. II. The effect of gastric juice on the urinary excretion of radioactivy after the oral administration of radioactive vitamin B_{12}. Journal of Laboratory and Clinical Medicine, vol. 42, pp. 860-866, (1953).

123 - RATH, C. E., Mc CURDY, P. R., and DUFFY, B. J., Effect of renal disease on the Schilling test. New England journal of Medicine, vol. 256, pp. 111-114, (1957).

124 - ELLENBOGEN, L., WILLIAMS, W. L., RABINER, S. F., and LICHTMAN, H. C., An improved urinary excretion test as an assay for intrinsic factor. Proceedings of the Society for Experimental Biology and Medicine, vol. 89, pp. 357-362, (1955).

125 - KINNORY, D. S., KAPLAN, E., OESTER, Y. T., and IMPERATO, A. A., Determination of urinary excretion of radiocobalt-labelled vitamin B_{12} by cobalt sulfide precipitation. Journal of Laboratory and Clinical Medicine, vol. 50, pp. 913-917, (1957).

126 - BUCHHOLZ, C. H., Concentration of Vitamin B_{12} from urine by absorption on carbon. Journal of Laboratory and Clinical Medicine, vol. 52, pp. 653-656, (1958).

127 - SCHILLING, R. F., Estimation of radioactive vitamin B_{12} absorption with a large volume liquid scintillation detector. Packard Technical Bulletin, No 13, pp. 1-3 (1964).

128 - ARDEMAN, S., CHANARIN, I., and DOYLE, J.C., Studies on secretion of gastric intrinsic factor in man. British Medical journal, vol. ii, pp. 600 - 603, 1964.

129 - TABAQCHALI, S., OKUBADEJO, O. A., NEALE, G. and BOOTH, C. C., Influence of abnormal bacterial flora on small intestinal function. Proceedings of the Royal Society of Medicine, vol. 59, pp. 1244-1246, (1966).

130 - MOLLIN, D. L., and HINES, J. D., Observations on the nature and pathogenesis of anaemia following partial gastrectomy. Proceedings of the Royal Society of Medicine, vol. 57, pp. 575-580, (1964).

131 - KATZ, J. H., DIMASE, J., and DONALDSON, R. M., Simultaneous administration of gastric juice-bound and free radioactive cyanocobalamin : rapid procedure for differentiating between intrinsic factor deficiency and other causes of vitamin B_{12} malabsorption. Journal of Laboratory and Clinical Medicine, vol. 61, pp. 266-271, (1963).

132 - DOSCHERHOLMEN, A., Scintillation spectrometry of Co^{57} Vitamin B_{12} in the diagnosis of pernicious anaemia, pp. 345-351, in Vitamin B_{12} und Intrinsic factor (H. C. Heinrich, ed.) Europ. Symp. Ham - burg, 1961, Enke, Stuttgart, 798, pp.(1962).

133 - DOSCHERHOLMEN, A., Studies in the metabolism of Vitamin B_{12}. Minneapolis, Unoversity of Minnesota Press, 1965, 271 pp.

134 - WOODLIFF, H. J. and ARMSTRONG, B. K., Vitamin B_{12} absorption studies : comparison of ^{57}Co an Vitamin B_{12} plasma levels, urinary excretion and faecal excretion. Medical journal of Australia, vol. 1, pp. 1023-1025, (1966).

135 - WHITESIDE, M. G., MOLLIN, D. L., GOGHILL, N. F., WILLIAMS, A. W., and ANDERSON, B., The absorption of radioactive vitamin B_{12} and the secretion of hydrochloric acid in patients with atrophic gastritis. Gut, vol. 5, pp. 385-399, (1964).

136 - MOLLIN, D. L., BAKER, S. J., and DONAIACH, I., Addisonian pernicious anaemia without gastric atrophy in a young man. British Journal of Haematology, vol. 1, pp. 278-290, (1955).

137 - WATERS, A. H., and MURPHY, M. E. B., Familial juvenile pernicious anaemia. British journal of Haematology, vol. 9, pp. 1-12, (1963).

138 - DONIACH, D., ROITT, I.M., and TAYLOR, K. B., Autoimmunity in pernicious anaemia and thyroiditis : a family study. Annals of the New-York Academy of Sciences, vol. 124, pp. 605-625 (1965).

139 - Mc INTYRE, O. R., SULLIVAN, L. W., JEFFRIES, G. H. and SILVER, R. H., Pernicious anaemia in childhood. New England Journal of Medicine, vol. 272, pp. 981-986, (1965).

140 - PERMAN, G., GULLBERG, R. , REIZENSTEIN, P. G., SNELLMAN, B., and ALLGEN, L. G., A study of absorption patterns in malbsorption syndromes. Acta Medica Scandinavica, vol. 168, pp. 117-125 , (1960).

141 - HEINIVAARA, O., and PALVA, I. P., Malabsorption and deficiency of vitamin B_{12} caused by treatment with para-aminosalicylicylic acid. Acta Medica Scandinavica, vol. 177, pp. 337-341 (1965).

142 - VON BONSDORFF, B., Diphyllobothrium latum as a cause of pernicious anaemia. Experimental Parasitology vol. 5, pp. 207-230, (1956).

143 - MISTILIS, S. P., SKYRING, A. P., and STEPHEN, D. D., Intestinal lymphangiectasia : mechanism of enteric loss of plasma protein and fat. Lancet, vol. i, pp. 77-81, january 9th, (1965).

144 - IMERSLUND, O., Idiopathic chronic megaloblastic anaemia in children. Acta Paediatrica, Suppl. 119. Oslo University Press. Oslo, 1959, 115 pp.

145 - GRÄSBECK, R., GORDIN, R., KANTERO, I., and KUHLBÄCK, B., Selective vitamin B_{12} malabsorption and proteinuria in young people : a syndrome. Acta Medica Scandinavica, vol. 167, pp. 289-296, (1960).

146 - BOOTH, C. C., and MOLLIN, D. L., Chronic tropical sprue in London. American journal of Digestive Diseases, New Series, vol. 9, pp. 770-771, (1964).

147 - O'BRIEN, W., and ENGLAND, N. W. J., Folate deficiency in acute tropical sprue. British Medical Journal, vol. ii, pp. 1573-1575, 19th december, 1964.

148 - MOLLIN, D. L., BOOTH, C. C., and CHANARIN, I., The pathogenesis of deficiency of vitamin B_{12} and folic acid in adiopathic steatorrhorea, pp. 483-490 in Proceedings of the World Congress of Gastroenterology, Washington, D. C., 1958, vol. I, Baltimore, Williams and Wilkins, 1959.

149 - ADAMS, J. F., and CARTWRIGHT, E. J., The reliability and reproducibility of the Schilling test in primary malabsorptive disease and after partial gastrectomy. Gut. Vol. 4 pp. 32-36 (1963).

150 - O'BRIEN, W., and ENGLAND, N. W. J., Military tropical sprue from South-East Asia. British Medical Journal, vol. ii, pp. 1157-1162, (1966).

151 - MOLLIN, D. L., Vitamin B_{12} metabolism in man using cobalt-58 (^{58}Co) as a tracer. Proceedings of the Royal Society of Medicine, vol. 55, pp. 141-145 (1962).

152 - MOLLIN, D. L., The use of Radioisotopes in the study vitamin B_{12} and Folic acid deficiencies, pp. 29-44, in Radioisotopes in Tropical Medicine, Vienna, International Atomic Energy Agency, 1962.

153 - FAWWAZ, R. A., WINCHELL, H. S., FRYE, F., HEMPHILL, W., and LAWRENCE, J. H., Localization of ^{58}Co and ^{65}Zn Hematoporphyrin complexes in canine lymph nodes. Donner Laboratory, University of California, Berkeley, California.

154 - TAYLOR, J. F., Metallo-porphyrins II. Cobalt and manganese mesoporphyrins in coordination with nitrogenous bases. J. Biol. Chem. 135 : 569, (1940).

C U I V R E

L'élément stable est le $^{63}_{29}$Cu (69,09%) et le $^{65}_{29}$Cu (30,91%)

PHYSIQUE .

TABLEAU DES ISOTOPES DU Cu

Isotope	*1/2 vie*	*Type de décroissance*	*Méthode de production*
Cu^{60}	24 min.	β^+(93 %), EC (7 %)	Ni^{60} (P,n)
			Ni^{60} (d,2n)
			Ni^{58} (α,pn)
Cu^{61}	3.3 h.	β^+(68 %), EC (32 %)	Ni^{61} (p,n)
			Cu^{63} (γ,2n)
			Ni^{60} (d,n)
			Ni^{58} (α,p)
Cu^{62}	9.7 m.	β^+	Co^{59} (α,n)
			Ni^{62} (p,n)
			Cu^{63} (n,2n)
			Cu^{63} (γ,n)
Cu^{64}	12.8 h.	EC (42 %), β-(39 %)	Cu^{63} (n,γ)
		β^+ (19 %)	Ni^{64} (p,n)
			Cu^{65} (γ,n)
			Zn^{64} (n,p)

L'isotope le plus intéressant du Cu, est le Cu^{64} (période : 12, 8 hrs), qui se désintègre par émission β^-, β^+ et capture électronique . Les particules β ont une énergie de 0, 57 Mev et de 0, 65 Mev 0, 5 % de la capture électronique amène l'atome de Cu à un état excité 2 + du Ni^{64} qui se désexcite vers le niveau fondamental avec une raie γ de 1, 34 Mev. L'émission β^- amène au Zn^{64} . Pour le comptage on utilisera un compteur à scintillation solide à cristal de Na I qui, bien que pouvant compter la raie de 1, 34 Mev, sera utilisé pour capter les raies γ d'annihilation des positons . Le Cu^{61} , de période 3. 3 hrs, peut être utilisé dans des études de métabolisme rapide .

CHIMIE .

Le cuivre a un nuage électronique extérieur constitué par 3 d^{10} s^1. Il ressemble, du point de vue propriétés chimiques, aux métaux alcalins par son électron s^1 , mais la possibilité d'avoir 3 d^9 s^2 induit des propriétés assez différentes des métaux alcalins .

Deux états de valence, donc , Cu + et Cu ++ .

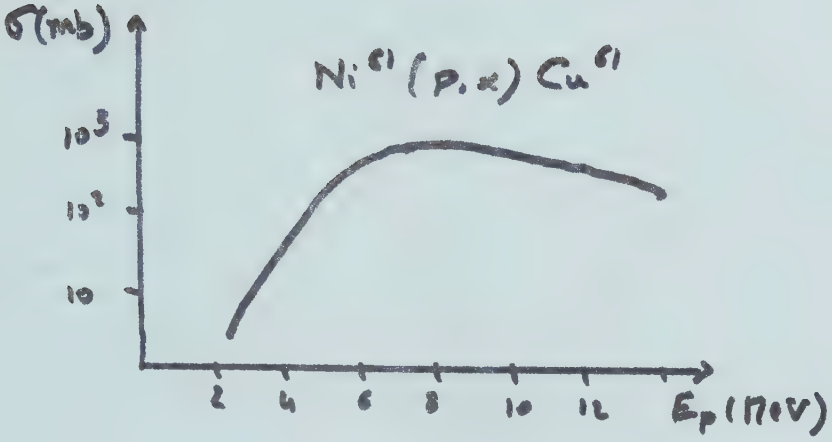
Le Cu + est très insoluble et forme des complexes . La plupart des composés du Cu ++ sont très solubles, ceux dont l'union appartient à un acide fort .

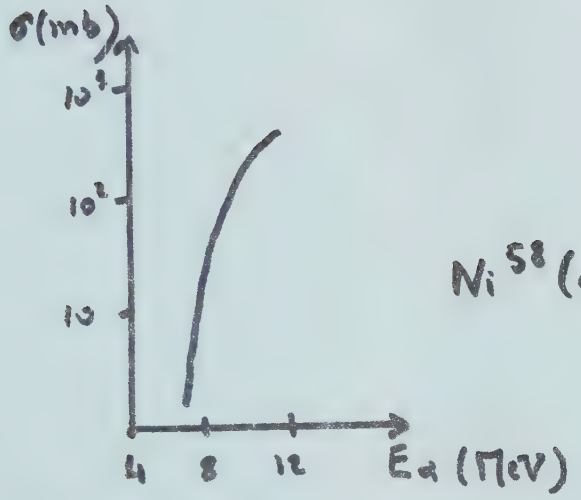
LATIMER donne les valeurs des potentiels d'oxydo-réduction .

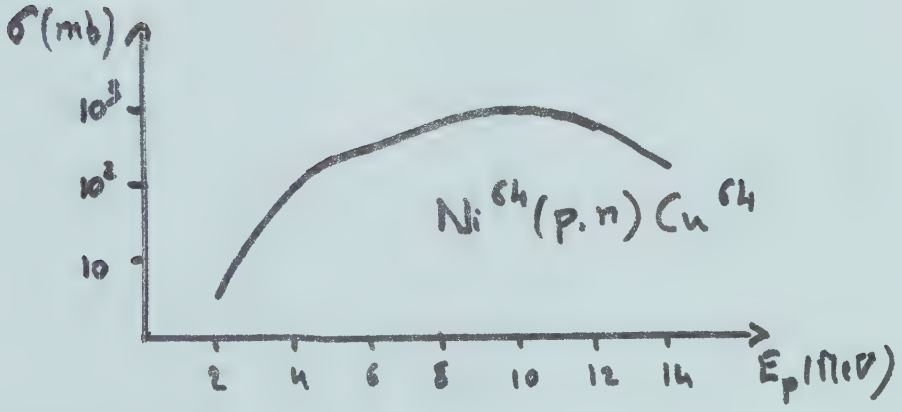
En solution acide :

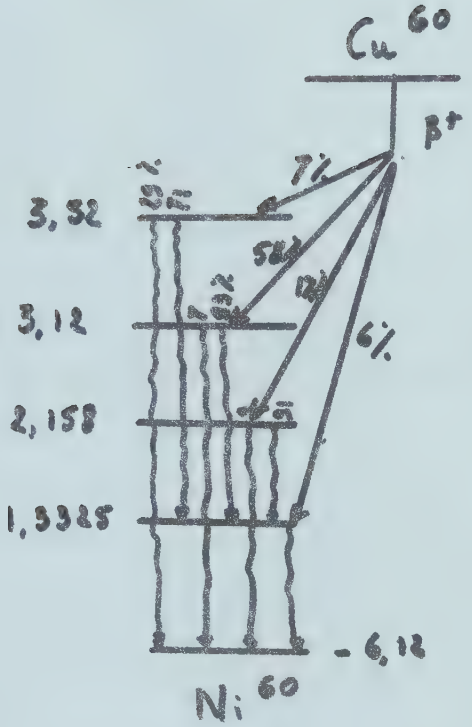
$$Cu \xrightarrow{-0,521} Cu+ \xrightarrow{-0,153} Cu++ \xrightarrow{-1,80} Cu\,O+$$

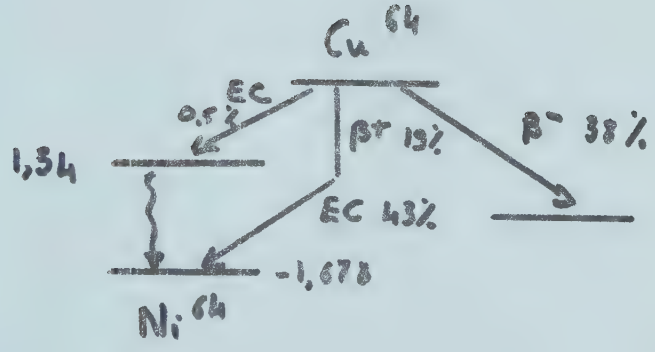
$$-0,337$$


σ(mb)
$Ni^{61}(p,\alpha)Cu^{61}$
10^3
10^2
10
2
4
6
8
10
12
E_p(MeV)


σ(mb)
10^3
10^2
10
$Ni^{58}(\alpha p)Cu^{61}$
4
8
12
E_α(MeV)


σ(mb)
10^3
10^2
10
$Ni^{64}(p,n)Cu^{64}$
2
4
6
8
10
12
14
E_p(MeV)


Cu 60
β+
7%
3,52
58%
12%
3,12
6%
2,158
1,3325
- 6,12
Ni 60


Cu 64
EC
0,5%
β+ 19%
β- 38%
1,34
EC 43%
-1,678
Ni 64

En solution basique :

$$Cu \xrightarrow{0,358} Cu\,2O \xrightarrow{0,08} Cu(OH)\,2$$

En phase aqueuse, en présence du Cu métal, on a un équilibre $\frac{Cu++}{(Cu+)2} = 10^6$ (20°C).

En solution aqueuse, on voit que Cu+ ne peut exister en quantités appréciables . Comme l'argent et l'or, le Cu est un métal noble, non attaqué par les acides non oxydants, mais seulement par HNO_3 et $HCLO_4$. De nombreux sels du Cu II sont solubles tels sont : perchlorate, chlorate, nitrate, chlorure, bromure, acétate, sulfate , bromate, lactate, salicylate .

Le fluorure de Cu est assez soluble dans l'eau froide et forme, en solution basique Cu (OH) F+Cu 12 se décompose en Cu I en phase aqueuse . Tous les sels de CuI sont insolubles dans l'eau, mais certains composés monovalents sont stables tels les halogènes, cyanure, thiocyanate et sulfute . L'existence de Cu F n'est pas certaine (12). Les complexes du Cu I sont solubles , notamment avec l'ion ammonium .

Certains sels de Cu II sont insolubles, tels sont : oxyde hydroxyde, sulfute, carbonate, iodate, citrate, cyanure, hexacynoferrate (II et III) . Les composés insolubles dans l'eau pure, deviennent solubles dans l'eau acide .

LES COMPLEXES DU CUIVRE .

Cu+ avec Ce$^-$: $Cu\,Cl_2$ et $Cu\,Cl_3$

Br$^-$: $Cu\,Br_2^-$

I$^-$: $Cu\,I2^-$

SCN$^-$: $Cu(SCN)\,2^-$, $Cu(SCN)_3^{2-}$, $Cu(SCN)\,_4^{3-}$,
: $Cu(SCN)\,_5^{4-}$, $Cu(SCN)_6^{5-}$

CN$^-$: $Cu(CN)\,2^-$, $Cu(CN)_3^{2-}$, $Cu(CN)\,_4^{3-}$

NH_3 : $Cu\,NH_3$ +, $Cu(NH_3)\,2$ +

Cu++ avec NH_3 : $Cu\,NH_3^{2+}$, $(Cu\,NH_3)_2^{2+}$, $Cu\,(NH_3)_3^{2+}$
$Cu\,(NH_3)_4^{2+}$
SCN : $Cu\,(SCN)^{3+}$ $Cu\,(SCN)_4^{2-}$

LES CHELATES DU CUIVRE .

Les agents chelatants sont nombreux, nous citerons: l'acide oxalique, l'acide malonique, salicylaldéhyde, l'acide citrique, l'éthylène diamine, le piperidyl, l'acide aminodiacétique, l'hydroxyquinoline et l'EDTA.

SEPARATION DU CUIVRE PAR PRECIPITATION (3, 4, 5, 15)

Le Cu peut être séparé d'autres éléments par H_2S en milieu acide (0, 1 -0, 3 N). On peut séparer le Cu du précipité de sulfure en le dissolvant en solution cyanurée . L'agent précipitant peut être aussi, le thioacétamide (14, 4, 2). Afin de séparer le Cu du Zn, ou du Ni, on utilise la précipitation par le thiocyanate en milieu légèrement acide (15, 17) .

De nombreux autres agents précipitants peuvent être employés : le salicylaldoxime (18, 19), l' α-nitroso- β -naphtol (16) et l' α benzoinoxime (18). Le salicylaldoxime a été utilisé pour la détermination du Cuivre en milieu biologique .

SEPARATION DU CUIVRE PAR EXTRACTION PAR SOLVANTS (4, 6, 7, 8) .

On forme un dithizonate de Cuivre en milieu HCl 1M que l'on extrait par CCl_4 ou $CHCl_3$ (séparation du Co et du Zn) . A un pH 2, on forme un acétylacétonate de Cu en solution aqueuse que l'on extrait en solution organique d'acétylacétone (séparation du Ni et Zn) (20, 21) .

D'autres chimistes utilisent le cupferron, et le sel de cuivre est extrait par CCl_4 (26). De nombreux agents sont aussi employés, nous citerons l'inévitable TTA (22), la γ Hydroxyquinoléine (23, 24) et le diméthyl-ammonium diethyldithiocarbamate (8, 25) .

De façon moins fréquente, peut être utilisée, la bathocuproine (2, 3 diméthyl, 4, 7 diphényl, 1, 10 phénanthioline)(27) .

LE CUIVRE, LES RESINES ET LA CHROMATOGRAPHIE (8, 9, 32-36) .

Une résine Zeo-Karb , échangeuse de cation (sulfurée) peut être utilisée pour séparer Ni, Cu et Zn (37) .

KOCHS (38) travaille avec une Dowex 50 afin de séparer Zn, Cu, Co, Ni (Dowex 50, 200 à 400 Mesh) avec, comme éluant, HCl 3, 1 M.

DAWIDSON (39) STRELOW (40), ont étudié la séparation de 43 cations par une résine en polystyrène sulfonée AG 50 W x8 parmi lesquels figurent le Ni^{2+} , le CO^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} avec HCl 0, 1 N comme éluant .

RICHES (47) a fait une étude de la séparation de Cd ++, Cu++, Mn++, Ni++ et Zn++ à partir d'une solution avec 0, IN $(NH_4)_3 PO_4$ en utilisant une résine Amberlite 100 et HCl IN comme éluant .

Le fait que le cuivre puisse former des complexes anioniques permet la séparation par résine échangeuse d'anion . La résine la plus utilisée est un sel de polystyrène divinylbenzène sulfonée avec, comme groupement labile NH_4+ . Les résines telles que Dowex 1 et 2 et Amberlite IRA 400, 401 , 410 , 411 en sont des exemples.

KRAUS (9, 41-44) utilise Dowex I puis NELSON (49) emploie la Dowex II. Les résines servent à séparer Ni++ Mn++ Co++ Cu++ Zn++ Fe+++ en faisant un gradient de concentration en HCl (dans l'ordre : HCl, 12M, GM, 4M, 2, 5M, 0, 5M, 0, 005 M).

Une colonne en Alumine (45) sépare aussi les ions bivalents : Cu -Zn2+ ainsi que Cd++ Pd++ Fe+++ .

LE CUIVRE ET L'ELECTROLYSE, LE TRANSFERT ELECTRIQUE, LA VOLATILISATION (3, 10, 13, 31)

LINGANE effectue par ce moyen la séparation du Cu++, du Zn++ et du Ni++ (31, 32) . Le mélange est dissous dans une solution acide chlorhydrique, acide nitrique avec du tartrate de sodium et de l'urée . Du chlorure d'hydrazine enfin est ajouté comme dépolariseur anodique .

L'électrolyse se fait avec des électrodes en platine, la cathode a un potentiel de - 0, 36 v (par rapport à une électrode en calomel) .

KENDALL et WEST (46), GARRISON (10), effectuent des séparations par électrophorèse sur papier imprégné d'électrolytes et placé entre deux électrodes de platine . On arrive à séparer ainsi l'arsenic du Cu .

Le cuivre peut être séparé du zinc qui se volatilise à 1200°C (11) alors que le cuivre se volatilise à 2595°C, de même le bismuth est séparé du cuivre (12) .

DETERMINATION DU CUIVRE PAR ACTIVATION NEUTRONIQUE .

On utilise la réaction ^{63}Cu (A, γ) ^{64}Cu, la section efficace de la réaction est de 4, 3 $\pm$ 0, 2 barn (30) . Le taux de radioactivité A après irradiation est donné par la

formule $A = N f \sigma S$ où N est le nombre de noyaux dans l'échantillon . Le flux de neutron produit par le cyclotron (réaction dt) . σ la section efficace, et S le coefficient de saturation égal à :

$$\left[\left(1 - e^{-\lambda t} \right)\right]; \lambda \text{ étant égal à } \frac{0,693}{T\ 1/2}$$

Si f : 5×10^{11} $n/cm^{-2}/sec^{-1}$, on peut doser le Cu dans un échantillon à 0,01 ppm (28, 29) . On utilise la raie γ d'annihilation de 511 kev par rapport à un témoin pour faire le dosage . Cette technique est utilisable à des fins biologiques (19, 28) .

LES SEPARATIONS .

1°- Procédé de HEINKE . (US Atomic Energy Commission, Report UCRL 432, 1949).

La cible pour former le ^{64}Cu, l'isotope le plus intéressant est faite de Ni enrichi, soit l'isotope 61 par réaction (d P), soit l'isotope 64 avec une réaction (p n), mais la formation de ^{61}Cu est alors parasite à partir de l'isotope Ni 61, sa période de 3, 3 heures en fait un élément gênant . En effet, regardons la composition d'une cible en Nickel normal .

Ni 58	67, 88 %
Ni 60	26, 23 %
Ni 61	1, 19 %
Ni 62	3, 66 %
Ni 64	1, 08 %

Le Ni 62, par une réaction (p, n) , donne du Cu 62 qui ne gêne pas, étant donné sa très courte durée de vie (de 9, 8 mn), de même pour le Cu 58 de 3, 3 s et le Cu 60 de 24 mn, formés respectivement à partir du Ni 58 et du Ni 60.

Donc , pour obtenir du Cu 64, il faudra utiliser une cible de Ni sans l'isotope Ni 61, et inversement pour obtenir le Cu 61, il faudra employer une cible dont le Ni 64 sera absent .

En effet, les sections efficaces sont de même ordre pour une énergie protonique donnée .

A partir du nickel, la meilleure réaction semble être Ni 58 (d p) pour obtenir le Cu 61, à condition d'utiliser une cible légèrement enrichie car le Ni 64 donne du Cu 67 de 60, 04 de période. Cependant, le pourcentage en Ni 64 de 1, 08% et la section efficace plus faible plaident en faveur de cette réaction .

Une réaction parasite à craindre est 62 Ni (α , p n) Cu^{64}, mais le faible pourcentage de l'isotope cible et la faible valeur de la section efficace doivent permettre de la négliger .

Cette séparation a l'avantage d'être très rapide, elle utilise une méthode par précipitation .

- Dissoudre la plaque de Nickel (5 mg) dans 0, 5 ml de HNO_3 6N puis évaporer à sec .
- Ajouter 3 ou 4 gouttes d'HCl et de nouveau, évaporer à sec (deux fois) .
- On ajoute à chaud : 2 mg de Cu, 2 mg de Co, 0, 5 ml de NH_3 HSO_3 concentré et 10% de NH_4 SO_3 N, il se forme un précipité .
- Après filtration sur papier Whatmann n°42, on lave le précipité par O, 1 N NH_4 SCN et O, I N NH_3 HSO_3 , plusieurs fois . Le précipité peut être redissous dans l'acétone .

2°- Séparation de HAYMOND, MAXWELL, GARRISON , HAMILTON (US Atomic Energy Commission Report UCRL 639, 1950) .

Cette méthode utilisant un entraîneur au Ga et une extraction par solvant donne de bons résultats .

La réaction ^{66}Zn (d, α) ^{64}Cu admet comme seule contamination du Cu 62 (9, 8 mn) par réaction ^{64}Zn (d, α)Cu^{62} et du Cu^{68} (32s) par réaction ^{70}Zn (d, α) ^{68}Cu. Les réactions parasites (d, p) (d, n) (d, p, n) donnent respectivement du Zn 67 stable, du Ga (période 78 hrs) qui sera éliminé au cours de la séparation et du Zn 66 stable .

- Dissoudre 1 mg de cible de Zinc par HCl 12 N, diluer le tout avec du HCl 5, 5N.
- Ajouter 10 mg de Ga Cl_3 entraîneur et faire une extraction du Ga par l'éther .
- Evaporer presque à sec, diluer à 50 ml, ajuster le pH à 10-12 pour Na OH . Faire l'extraction avec trois fois le même volume de CCl_4 contenant 0, 001% de dithizone .
- Rassembler les extractats de CCl_4, laver 2 fois avec HCl 0, 1N ét evaporer de nouveau à siccité .
- Chauffer à 500°C pendant 30 minutes pour détruire le dithizonate de cuivre .

3°- Procédé de HEINKE sur cible de cuivre (US Atomic Energy Commission Report UCRL 432 1949) .

Cette méthode utilise une cible de Cu 63, les réactions à utiliser sont 63 Cu (d, p) ^{64}Cu et ^{63}Cu ($He^3$2p). Il est nécessaire d'utiliser une cible enrichie en Cu 63 car si l'isotope Cu 66 formé à partir du Cu^{65} n'est pas gênant (période 5, 1 mn), des réactions parasites couplées donnent des éléments gênants ^{65}Cu (He^3, 2n) ^{66}Ga et surtout ^{65}Cu (d, n) ^{67}Cu. Les réactions parasites sur le Cu 63 sont :

^{63}Cu (d, Zn) ^{63}Zn (38 mn)

^{63}Cu (d, 3n) ^{62}Zn (9, 3 h)

^{63}Cu (d, pn) ^{64}Ni stable .

Avec une cible enrichie, il faut éliminer le Zn, avec une cible non enrichie, il faudra éliminer aussi le Ga et la séparation du Cu se fera par spectrométrie car le Cu_{67} (58,5 heures) est β^- avec des raies γ de 0,18 et 0,09 Mev n'interférant donc pas avec les 511 kev du Cu 64.

En Hélium 3, les réactions sont les mêmes .

Cette technique utilise une méthode par précipitation, son temps de réalisation est d'environ 40 minutes.

- Dissoudre le Cu avec un peu d'HCl mélangé à H_2O_2 pour faciliter l'opération . On se met ensuite en solution HCl 1 N.
- On réduit Cu++ en Cu+ par $Na_2\ SO_3$, après avoir refroidi on ajoute Na CNS jusqu'à ce que la précipitation soit complète .
- On centrifuge et on lave le précipité à l'eau froide .
- On redissout le précipité dans HNO_3 ou HCl concentré.
- On peut réeffectuer la précipitation avec $Na_2\ SO_3$ et Na CNS afin d'obtenir un meilleur degré de pureté .

4°- Activation par HADDOCK et HEINKE .
(Progress Report n°8 or Activation Analysis Departement of chimistry . Université iof Michigan, Ann Arbor, Michigan, 1959) .

- On irradie avec des neutrons pendant 5 minutes .
- L'échantillon biologique est mis dans un creuset en nickel avec 10 mg de $Na_2\ O_2$ + 10 mg de Cu entraîneur neutralisé par un peu de Na OH, et chauffé .
- Après avoir refroidi le creuset, on dissout le résidu dans 50 ml d'eau et on ajoute avec précaution 30 ml d'HCl concentré .
- La solution est refroidie dans 50 à 70 ml d'azote liquide.

- La solution est mise en face de 5 ml de CCl_4 en milieu 1,2 N HCl .
- On ajoute 10 ml de solution aqueuse de cupferron à 6% et on fait l'extraction .
- L'extraction en retour du sel de cupferron se fait par NH_4 OH 10 ml .
- On précipite le Cu par H_2S , on filtre, il peut être remis en solution par des acides forts oxydants .

APPLICATIONS MEDICALES .

Le pool total du corps humain est de 100 mg; il se trouve renouvelable très rapidement . Le ^{64}Cu est donné en même temps que du ^{95}Zt qui est le témoin de transit des radioéléments dans les selles .

On calcule la courbe d'apparition dans le sang, et le pourcantage absorbé . Après une semaine, on sature le plasma du sujet avec du ^{64}Cu et on regarde la proportion excrétée . L'absorption a un pic à une heure, mais continue dans les heures sui suivent, elle est au total en moyenne 59,8 %, la fraction excrétée est de 11,5 %,chez les malades atteints de maladie de Wilson la proportion absorbée augmente, mais l'excrétion est normale (50-64).

REFERENCES

1 - SIDGWICK, N. V., The Chemical Elements and Their Compounds, Oxford Press, London, Vol. I, 1950, pp. 103-196.

2 - KAGONOVICH, L. M., Shur, Fiz. Khim. 29, 936-7 (1955) Taken from C. A. 51, 923 (1957).

3 - CHARLOT, G. and BEZIER, D., Quantitative Inorganic Analysis, (Translated by Murray, R. C.) Methuen and Co., London ; John WILEY and Sons, Inc., NEW-YORK (1957), pp. 413-423.

4 - SANDELL, E. B., Colorimetric Determination of Traces of Metals, Vol. III, 3rd ed., Interscience Publishers, Inc., NEW-YORK, (1959), pp.437-470.

5 - HILLEBRAND, W. F., LUNDELL, G. E. F., BRIGHT, H. A. and HOFFMAN, J. I., Applied Inorganic Analysis, 2nd ed. John WILEY and Sons, Inc., NEW-YORK, (1953) Chap. 12, pp. 254-272.

6 - FREDEBERG, H., Anal. Chem., 27, 305 (1955).

7 - LANG, E. P. and NELSON, K. W., J. assoc. Official Agr. Chem. 25, 399 (1942).

8 - CRANSTON, H. A., and THOMPSON, J. B., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 18, 323 (1946).

9 - KRAUS, K. A., and MOORE, G. E., J. Am. Chem. Soc., 75, 1460 (1953).

10 - GARRISON, W. M., HAYMOND, H. R., MAXWELL, R. D., J. Chem. Phys. 17, 665 (1949).

11 - BOGDANDY, S. V., and POLANI, M., Metal Industries, 31, 195 (1927). Taken from : WALTON, H. E., Principles and Methods of Chemical Analysis, Printice-Hall, Inc., (1952), p. 164.

12 - COLBECK, E. W., CRAVEN, S. W., and MURRAY, W., Analyst, 59, 395 (1934).

13 - ERBACHER, O., Herr, W., and EGIDI, U., Zeit. Anorg. Chem., 256, 41 (1948).

14 - POHL, F. A., Z. Anal. Chem., 142, 19 (1954).

15 - SCOTT, W. W., Scott's Standard Methods of Chemical Analysis, 5th ed., Edited by FURMAN, N. W., I. 1939, pp. 349-398.

16 - FINSTON, H. L., and MISKEL, J., Annual Review of Nuclear Science, Vol. 5 (1955), pp. 269-296.

17 - DEMOREST, D. J., J. Ind. Eng. Chem. 5, 216 (1913).

18 - BASSETT, L. G., PFLAROM, D. J., RUTMAN, R. J., RODDEN, C. J., and FURMAN, N. J., U. S. Atomic Energy Commission, Report A-2912, 1946, Vol. I. p.94.

19 - BOWEN, H. J. M., Intern. J. Appl. Radiation and Isotopes, 4, 214-20 (1959).

20 - WELCHER, F. J., Organic Analytical Reagents, Vols. I. II. III. and IV., D. Van Nostrand Co., Inc., NEW-YORK (1947).

21 - STENE, S., Tids. Kjemi Berguesen 1, 6 (1939).

22 - BOLOMEY, R. A., U. S. Atomic Energy Commission Report AECD-2665 (1949).

23 - HOLLINGSHEAD, R. G. W., Oxine and Its Derivatives, 4 Vols., Butterworth, London 1954-1956.

24 - FLAGG, J. F., Organic Reagents Used in Gravimetric and Volumetric Analysis, Interscience, NEW-YORK LONDON, (1948), pp. 157-188.

25 - CLULEY, H. J., Analyst, 79, 561 (1954).

26 - MADDOCK, R. S., and MEINKE, W. W., Progress Report N° 8, on Activation Analysis, Nuclear Chemical Research, and Radiochemical Separations, Department of Chemistry, University of Michigan, Ann Arbor, Michigan, November (1959).

27 - BARCHARDT, L. G. and BUTLER, J. P., Anal. Chem., 29 414-419 (1957).

28 - LEDDICOTTE, G.W., MULLINS, W. T., BATE, L. C., EMERY, J. F., DRUSCHEL, R. E., and BROOKSBANK, W. A.,Jr., The Use of Neutron Activation Analysis in Analytical Chemistry, "Proceedings of the Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy," Vol. 28, pp. 478-485 (1958).

29 - MORRISON, G. H., Applied Spectroscopy, 10, 71-75 (1956).

30 - HUGHES, D. J., and SCHWARTZ, R. B., "Neutron Activation Cross Sections", p. 8, BNL-325, 2nd ed., (July 1, 1958).

31 - LINGANE, J. J., Electroanalytical Chemistry, Interscience Publishers, Inc. NEW-YORK, 2nd ed., Chap. XVI, pp. 416-33 (1958).

32 - LEDERER, E. and LEDERER, M., Chromatography, Elsevier Publisching Company, NEW-YORK, 2nd ed. 1957.

33 - Mc OMIE, J. F. W. and POLLARD, F. H., Chromatographic Methods of Inorganic Analysis, Academic Press, Inc., Publishers, NEW-YORK (1953).

34 - STRAIN, H. H., Anal. Chem. 32, 3R-18R (1960).

35 - KRAUS, K. A., and NELSON, F., Ann. Rev. Nuclear Science 7, 31-46 (1957).

36 - KUNIN, R., Anal. Chem. 32, 67R-70R (1960).

37 - NELSON, R., and WALTON, H. J., J. Phys. Chem. 45, 406 (1944).

38 - KOCH, C. W., U. S. Atomic Energy Commission, Report UCRL-2531 (déc. 1953), p. 39.

39 - BONNER, O. D., ARGERSINGER, W. J., Jr., and DAVIDSON, A. W., J. Am. Chem. Soc., 74, 1044 (1952).

40 - STRELOW, F. W. E., Anal. Chem. 32, 1185 (1960).

41 - CORNISH, F. W., Analyst, 83, 634 (1958).

42 - KRAUS, K. A., NELSON, F., CLOUGH, F. B., and CARLSTON, R. C., J. Am. Chem. Soc., 77, 1391 (1955).

43 - KRAUS, K. A., and NELSON, F., J. Am. Chem. Soc. 76, 984 (1954).

44 - KRAUS, K. A., NELSON, F., and SMITH, G.W., J. Phys. Chem. 58, II (1954).

45 - KNIGA, A. G., and USTINSKOYA, V. I., Tr. Lenigr. Tekhnol. In-ta. Pischchevoi Pron-sti., 3, 154-59 (1953) Anal. Abstr., 2, 1749 (1955).

46 - KENDALL, J. And WEST, W., J. Am. Chem. Soc., 48, 2619 (1926).

47 - RICHES, J. R. R., Nature, 158, 96 (1946).

48 - AMIN, A. M., Chemist - Analyst 44, N° 3, 66-68 (1955).

49 - KRAUS, K. A., and NELSON, F., "Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy", GENEVA (1955), Paper n° 837.

50 - ELVEHJEM, C. A., : The Biological significance of copper and its relation to iron metabolism. Physiol. Rev. 15, 471 (1935).

51 - CARTWRIGHT, G. E., and WINTROBE, M. M. - Copper Metabolisme in normal subjects. Am. J. Clin. Nutr. 14, 224 (1964).

52 - STRAIN, W. H., - AAAS Symposium on Geochemical Evolution. Table I, Denver, 1961.

53 - CHOU, TUNG-PI and ADOLPH, W. H., Copper Metabolism in man. Biochem. J. 29 - 476 (1935).

54 - GUBLER, C. J., Copper metabolism in man : report to Council on Foods an Nutrition. J. Am. Med. Assoc. 161 : 530 (1956).

55 - O'REILLY, S., Problems in Wilsons disease. Neurology, 17 - 137 (1967).

56 - Mac DOUGALL, L. D. : Estimation of fat absorption from randon stool specimens : measurement by zirconium 95 and iodine-131. Am. J. Diseases Children, 108-139 (1964).

57 - FAWWAZ, R. A., WINCHELL, H. S., POLLICOVE, M., SARGENT, T., ANGER, H., and LAWRENCE, J. H. : Intestinal iron absorption studies using iron-52 and Anger positron camera. J. Nucl. Med. 7 - 569 (1966).

58 - BEARN, A. G., and KUNKEL, H. G. : Metabolic studies in Wilson's disease using cu-64. J. Lab. Clin. Med. 45 - 832 (1955).

59 - BUSH, J. A., MAHONEY, J. P., MARKOWITZ, H., GUBLER, C. J., CARTWRIGHT, G. E., and WINTROBE, M. M. : Studies on copper metabolism, XVI. Radioactive copper studies in normal subjects and in patients with hepatolenticular degeneration. J. Clin. Invest. 34, 1, 766 (1955).

60 - BICKEL, H., NEALE, F. C., and HALL, G. A., Clinical and biochemical study of hepato-lenticular degeneration (Wilson's disease). Quart. J. Med. 26, 527 (1957).

61 - SUNDERMAN, F. W., Jr., WHITE, J. C., and SUNDERMAN, F. W. : Metabolic balance studies in hepatolenticular degeneration located with diethyldithiocarbamate. Am. J. Med. 34, 875 (1963).

62 - GOLDSTEIN, N. P., RANDALL, R. V., GROSS, J. B., and Mc GUCKIN, W. F., Copper balance studies in Wilson's disease : observations on the effect of penicillamine, carbacrylamine resins, and potassium sulfude. Arch. Neurol. 12, 456 (1965).

63 - O'REILLY, S., and BANK, W. : Treatment of Wilson's disease - a new oral chelating agent. Nature, 212, 1, 597 (1966).

64 - WEBER, P. M., O'REILLY, S., POLLILOVE, M., SHIPLEY, L. : Gastrointestinal absorption of copper. Journal of Nuclear Medecine. Vol. 10, N° 9, 591-596 (1969).

Z I N C

Elément stable $^{65}_{30}Zn$

PHYSIQUE .

Les isotopes du Zn fournis par le Cyclotron exploitables en Médecine sont :

ISOTOPES	*1/2 VIE*	*MODES DE DECROISSANCE ET ENERGIES*	*MODES D'OBTENTION*
^{62}Zn	9,33 h.	EC β^+ = 0,67 γ = 0,04; 0,51; 0,54Mev	^{63}Cu (p2n) ^{60}Ni (α2n)
^{63}Zn	38 mn	β^+ γ = 0,67 ; 0,96 Mev	^{60}Ni (α,n) ^{63}Cu (p,n) ^{63}Cu (d2n)
^{65}Zn	245 j.	EC 99 % β^+ = 0,33 (1 %) γ = 1,12 Mev	^{64}Zn (d p) ^{65}Cu (p n) ^{65}Cu (d2n)

L'élément Zinc naturel a la composition suivante :

Zn 64	48,89 %
Zn 66	27,81 %
Zn 67	4,11 %
Zn 68	18,57 %
Zn 70	0,62 %

On utilise des cibles de Ni et Cu . Au naturel, elles ont la composition suivante :

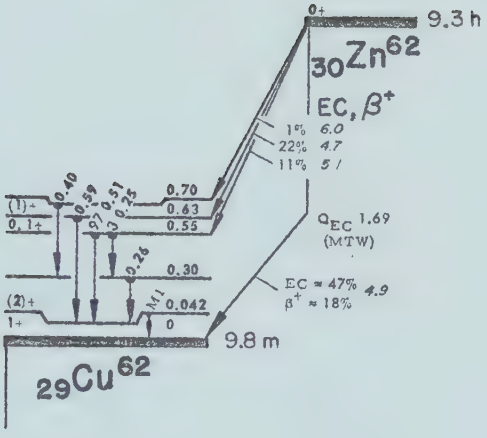
Cu 63	69,09 %
Cu 65	30,91 %

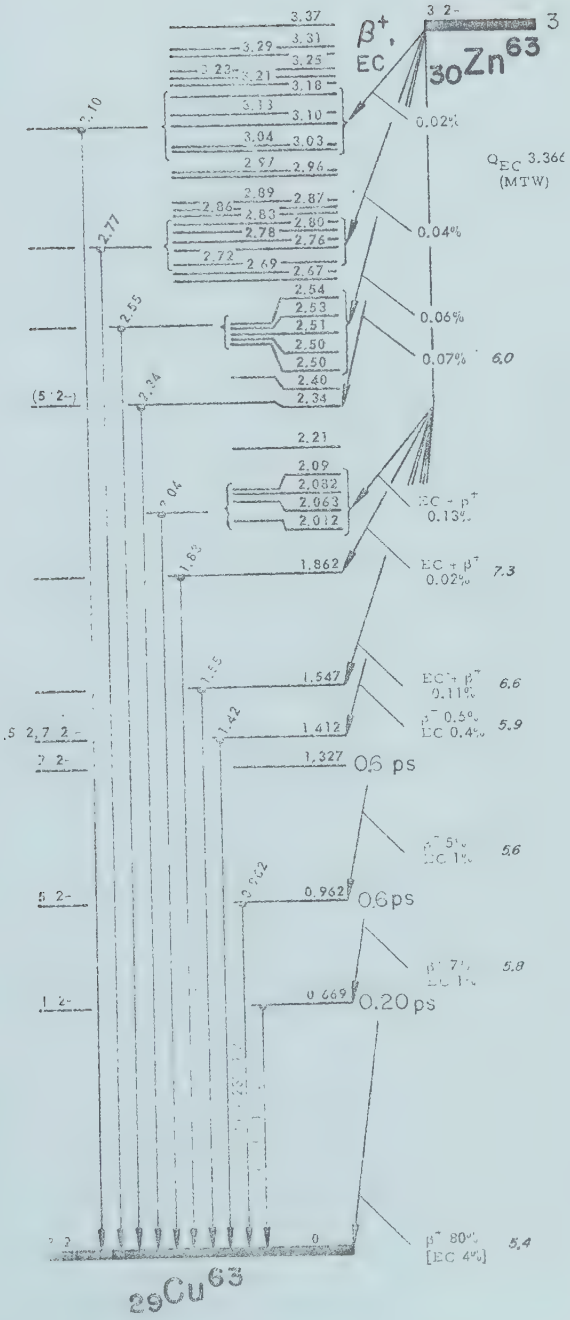
NI 58	67,88 %
Ni 60	26,23 %
Ni 60	1,19 %
Ni 62	3,66 %
Ni 64	1,08 %

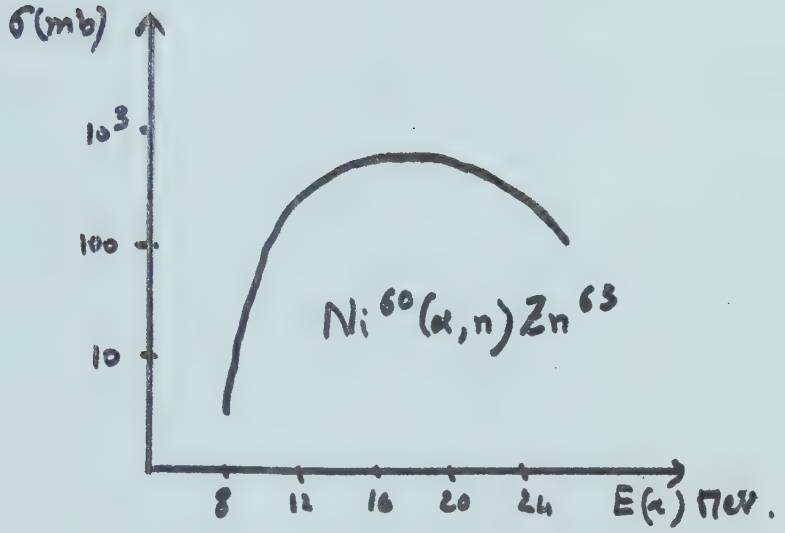
CHIMIE.

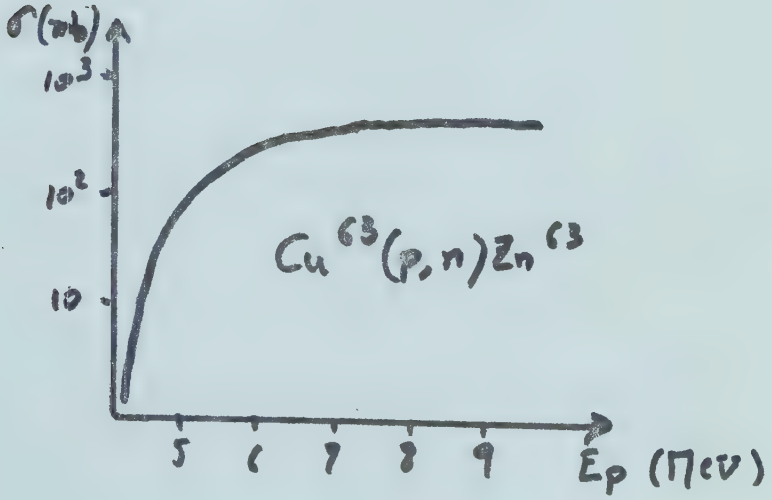
Le Zinc est obtenu en forme pure par électrolyse, on utilise un bain de 10ml de 0,20 à 0,25 M de soude et 1ml de KCN 5%. Entre électrodes, Anode et Cathode en platine, l'électrolyse est effectuée à 0,1 -0,2 A pendant une à deux heures (1,7) .

Le Zinc existe en solution à l'état de valence +2, et nombre de ses sels sont solubles, chlorure, iodure, acétate, sulfate, thiocyanate, prochlorate, fluorosilicate, nitrate, cyanure les zincates alcalins et les complexes Zinc Ammonium . $Zn \rightleftharpoons 2n^{++} + 2e^-$ ($E° = 0,762$ V) .


0+
9.3 h
30Zn62
EC, β+
1% 6.0
22% 4.7
11% 5.1
0.70
0.63
0.55
0.30
0.042
0
(1)+
0, 1+
(2)+
1+
0.40
0.59
0.97
0.51
0.25
0.26
M1
QEC 1.69
(MTW)
EC ≈ 47% 4.9
β+ ≈ 18%
9.8 m
29Cu62


β+, EC
30Zn63
3/2-
3
0.02%
QEC 3.366
(MTW)
0.04%
0.06%
0.07%
6.0
EC + β+
0.13%
EC + β+
0.02%
7.3
EC + β+
0.11%
6.6
β- 0.5%
EC 0.4%
5.9
1.327
0.6 ps
β- 5%
EC 1%
5.6
0.962
0.6ps
β- 7%
5.8
0.669
0.20 ps
β- 80%
[EC 4%]
5.4
0
29Cu63


σ(mb)
10³
100
10
Ni⁶⁰(α,n)Zn⁶³
8
12
16
20
24
E(α) Mev.


σ(mb)
10³
10²
10
Cu⁶³(p,n)Zn⁶³
5
6
7
8
9
Ep (Mev)

LES SELS INSOLUBLES .

Le phosphate de Zinc et ammonium, le carbonate de zinc, le ferrocyanure de potassium et zinc (pH1) (8), l'hydroxyde de Zinc (pH 7-13) encore que cet hydroxyde réagisse avec l'eau comme le montre la réaction .

$$Zn\ (H_2O)_3OH^- + H^+ \longrightarrow Zn\ (H_2O)_4^{++} \qquad pK : 9,36\ (9\text{-}19)$$

LES PRECIPITES DU ZINC :

Le zinc coprécipite avec $Fe\ (OH)_3$ et $Cr\ (OH)_3$ (14). mais aussi avec $AL\ (OH)_3$ en solution NH_4Cl - NH_4OH et à pH_4 .

Le Zinc coprécipite avec $Fe\ (IO_4)_3$, $2Fe_2O_3$, $7\ H_2O$ (16) à pH 3,5 .

L'acide anthranilique précipite le Zinc à pH = 3,09, Cu et Ni ne suivent pas (17-18) .

Le Mercaptothiazole donne un précipité avec le Zn à pH 8 où seuls interfèrent aluminium, thorium , bismuth (19) .

L'acide borneol glycuronique précipite le zinc et seul le cadmium précipite avec lui (20) .

Les précipitations quantitatives sont :

- Le phosphate de Zinc ammonium : $ZnNH_4, PO_4$, H_2O qui, chauffé, donne le pyrophosphate, est obtenu par précipitation à pH -6,5 , à une température de 80-90°C, avec un excès de phosphate et une grande quantité d'ion ammonium par rapport au Zinc (200/1) (21-24) .

- Le Mercurithiocyanate de Zinc, une solution acide à 5% en H_2SO_4 HNO_3, $HCLO_4$ est précipité par 31,5g de NH_4SCN et 27,1g de $HgCl_2$ dans un litre d'eau . Il se forme $Zn\ Hg\ (SCN)_4$ (25) .

- L'oxalate de Zinc, une solution aqueuse de 10 à 12 ml contenant 0,5 à 50 mg de zinc est ajoutée à 85 ml d'acide acétique glacial contenant 1g d'oxalate d'ammonium . Après avoir ajouté 4ml de diéthyl oxalate, on agite et on chauffe à 100°C (26) .

- Le 8 Hydroxyquinoléate de Zinc : en tampon acide acétique acétate d'ammonium, on chauffe à 60°C et on ajoute doucement en excès une solution acétique 0,8 N, on chauffe presque à ébullition pendant 2 à 3 minutes, puis on sèche à 160°C (21,24) .

- Le Salicylaldoxime de Zinc : la précipitation est complète à pH 8,5 et le précipité est séché pendant 10 minutes à 90° 100°C (28) .

Pour les déterminations colorimétriques, on peut utiliser la Dithizone dont le complexe avec le Zinc est extrait par CCl_4 ou $CHCl_3$ (530 mμ) (27) , le Zincon (2 carboxy 2'hydroxy 5' sulfoformazylbenzène) qui à pH 8,5 -9,5 , donne avec le Zinc une coloration dont la raie d'absorption est à 620 mμ (29) , le chloro 4 résorcinol qui forme un complexe coloré avec le Zinc extrait par le chloroforme à partir d'une solution de diéthyl-dithiocarbonate à pH 8,5 (30) .

LES COMPLEXES DU ZINC .

Le Zinc avec ses électrons orbitaux 4s4p forme facilement des complexes et chelates, nous n'en citerons que quelques uns , avec NH_3 il forme $Zn(NH_3)_n^{++}$ (n variant de 1 à 4), avec l'éthylène diamine, l'acide citrique, les cyanures (CN_4^{--} , la pyridine, les fluorures, chlorures, bromures, les thiocyanates et d'autres encore, il forme des ions complexes (31-33) .

LES CHELATES DU ZINC 34 et 35) .

Les ligandes sont très nombreux , l'acide amino-acétique, les 8-hydroxyquinoléine, la tyroxine, l'éthylène diamine, la diméthylglyoxime l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acétylacétone, le salicylaldéhyde, l'histamine, tous les dérivés d'amines, de nombreux acides aminés et des dizaines d'autres corps sont de ceux-là .

LE ZINC ET SES SOLVANTS D'EXTRACTION (36) .

- La Dithizone : pour empêcher l'extraction concomitante de NI et CO, on ajoute à la solution des cyanures, puis on ajoute la dithizone à un pH variant entre 8 et 10 (76-77) Si le Ni est seul contaminant, on peut en faire l'extraction par la diméthylglyoxime en solution chloroformique .

- La Méthyldioctylamine: En milieu HCl, le Zinc en présence du réactif est extrait en solution organique (37) . Ainsi, SCROGGIE et DEAL (38) pratiquent l'extraction du Zinc dans 5ml de HCl 2 M avec 10 ml de méthyldioctylamine à 8% par de la méthyl-isobutyl-cétone .

- Le Tributylphosphate : (TBP) IRVING et EDGINGTON pratiquent l'extraction du Zinc par le kérosène, le benzène, le CCl_4 de solutions de TBP en milieu HCl (39) .

- Le Thenoyltrifluoroacétone (TTA) : 10 mg de Zinc dans 40ml de TTA 0,4M et 20ml de solution tampon pH : 4,5, le zinc associé au TTA est extrait par de l'éther dibutylique (40) .

- La Méthyl-Isobutyl-Cétone (MIC) : le zinc placé en solution HI et H_2SO_4 6M est extrait par MIC puis retourne en milieu aqueux avec $HClO_4$ 6M (40) Le Cu ne le suit pas .

- Le Thiocyanate : une solution 0,5 M HCl contenant du thiocyanate d'ammonium et du zinc forme un sel extrait par l'éther diéthylique (41) .

LE ZINC ET CES RESINES .

Avec une Dowex 50 en milieu HCl, $ZnCl_2$ est fixé (42-45) :

$$Zn^{++} + 2HR \longrightarrow ZnR_2 + 2H^+$$

En complexant les métaux, avec l'éluant EDTA, on effectue de très bonnes séparations . La colonne placée par exemple en tampon glycocolle HCl est éluée par une solution d'EDTA (46) . CARLESON (47) utilise une Dowex 50 et pratique l'élution avec une méthyl-n-propyl-cétone en milieu HCl 10M (20%) .

On utilise aussi fréquemment les résines échangeuses d'anions . Une Dowex 1x8 en solution HCl permet de séparer $ZnCl_4^{--}$ (48-69), on peut aussi effectuer la séparation en milieu HBr et HF .

LE ZINC ET L'ECHANGE ISOTOPIQUE .

L'échange entre un traceur et un complexe de Zn stable est rapide (30s) en plaçant le Zinc radioactif en solution pyridine zinc acétate et les complexes de l'élément stable suivants : Acétyl-acétone, éthyl-acétone, éthylène diamine, benzoylacétone, nicotinyl acétone ... (70-74) .

LE ZINC ET LA CHROMATOGRAPHIE ELECTROPHORESE .

SCHUMACHER (71) utilise une technique particulière tenant de l'électrophorèse ; il place sur le papier en un point déterminé un agent complexant sélectif du Zinc, les autres ions passent, seul le Zn complexé non chargé reste sur place . La chromatographie par elle-même est moins intéressante .

DISSOLUTION D'UN ECHANTILLON DE ZINC .

Le Zinc est attaqué par HCl plus acide nitrique en suivant .

SEPARATIONS .

1°- Séparation de KRAUS et MOORE Zn/Cu.
J. Amer. Chem. Soc. 75, 1460, 1953 .

Les réactions à envisager sont :

^{64}Cu (d 2n) ^{65}Zn

^{65}Cu (pn) ^{65}Zn

^{63}Cu (pn) ^{63}Zn et

^{63}Cu (d 2n) ^{63}Zn

Pour avoir ^{63}Zn sans ^{65}Zn ou inversement, il faut partir d'une cible enrichie en Cu63 ou Cu65 .

D'autres réactions parasites peuvent intervenir :

^{65}Cu (d α) ^{63}Ni

^{63}Cu (d α p) ^{60}CO

La séparation se fait en milieu HCl par une résine et dure 5 heures .

- Le Cu est dissous dans un volume minimal de HNO_3 IN .
- La solution est évaporée à sec, on ajoute HCl pour former $CuCl_2$, $ZnCl_2$.
- On évapore de nouveau et on remet en solution dans HCl IN avec un volume minimal .
- Une colonne Dowex 1 est préparée et conditionnée avec HCl 1N, la colonne après avoir reçu la solution est lavée avec HCl IN jusqu'à ce que le Cu parte .
- Le Nickel et le Cobalt parasites ne sont pas retenus .
- Le Zinc fixé sur la colonne est ensuite élué par HCl 0,00 5N .
- La solution est évaporée à sec puis traitée par HNO_3 pour éliminer toute trace de souillure organique .
- Après évaporation, le Zinc est remis en solution légèrement chlorhydrique .

2°- Séparation de MELLISH Zn/Cu : AERE - I/M 39 .

- La cible est dissoute dans HNO_3, puis évaporée à siccité puis le résidu dissous dans HCl 2M.
- On passe ensuite la solution à travers une colonne (10x1, 5 cm) contenant de la résine DE Acidite FF puis lavée par une solution HCl 2M pour laisser partir tout le cuivre (vérifié avec H_2S) .
- Le Zinc est élué avec de l'eau .

3°- Séparation de LEDERER Zn/Cu.
Anal. Chim. Acta, 8 , 134, 1953 .

- On dissout la cible dans l'eau régale, puis on évapore à sec puis on dissout dans HCl O, 1N .
- Le Cu est précipité par H_2S et séparé .
- On peut aussi placer directement la solution sur un papier à chromatographie et le chromatogramme se développe avec le butanol et HCl IM.
- La bande de papier séchée à l'air chaud laisse voir une raie verte correspondante au Zn, cette partie peut être éluée .

4°- Séparation de LINDNER et BRINKMAN Zn/Ni . (Physica 21, 747, 1955 .)

- La cible en Nickel est dissoute dans HNO_3 .
- En milieu acide faible, il se forme un dépôt de cuivre. On peut aussi faire passer H_2S réducteur et précipiter le cuivre par le Thiocyanate .
- Le Zinc restant en solution reçoit un volume égal de di β naphtyl thiocarbazone et le sel formé avec le Zinc est extrait par $CHCl_3$.
- Cette dernière séparation laisse en solution aqueuse la trace de Fe, Co et Ca restants,mais surtout, le Nickel cible qui n'a pas réagi .

APPLICATIONS BIO-MEDICALES .

Le chlorure de zinc est utilisé pour la scintigraphie hépatique (78) .

Le Zinc comme le Cuivre forme des complexes avec l'hématoporphyrine qui permettent la visualisation des ganglions (cf. Cu) .

R E F E R E N C E S

---

1 - T. F., BOYD, G., NORWITZ, and S., WEINBERG,
Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 17, 472, 1945.

2 - S., TORRANCE,
Analyst, 62, 719, 1937.

3 - S., TORRANCE,
Analyst, 63, 488, 1938.

4 - R., WINCHESTER, and L. F., MOSHER,
Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 9, 254, 1937.

5 - A. S., MICELLI, and R. E., MOSHER,
Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 17, 377, 1945.

6 - P. E., WENGER, C., CIMMERMAN, and G., TSCHANUN,
Mikrochem. acta 1, 51, 1937.

7 - L. C., NICKROLLS, and J. G., GASKIN,
Analyst 59, 391, 1934.

8 - K. C., CHENG,
Anal. Chem. 27, 1594, 1955.

9 - C. F., RICHARD, R. L. GUSTAFSON, and A. E., MARTELL,
J. Am. Chem. Soc. 81, 1033, 1959.

10 - W., FEITKNECT, and E., HABERLI,
Helv. Chim. Acta, 33, 922, 1950.

11 - F., ACHENZA,
Anal. Chim. (Rome) 48, 565, 1958.

12 - G. K., SCHWEITZER, and W. N. BISHOP,
J. Am. Chem. Soc. 76, 4321, 1954.

13 - O. J., KVAMME, Ph. D., THESIS, OHIO STATE,
Ohio State Univ. Publ. No. 24541. See Dissertation Abstr. 18, 835, 1958.

14 - M., MASHIMA,
Japan Analyst, 5, 324, 1956.

15 - D. N., KOVALENKO,
Zhur. Priklad. Khim. 30, 1769, 1957.

16 - L., GORDON, and L., GINSBERG,
Anal. Chem. 29, 38, 1957.

17 - I. M., KORENMAN, and M. N., BARYSHNIKOVA,
Zhur. Anal. Khim. 12, 690, 1957.

18 - F., HOLMS, and W. R. C., CRIMMIN,
Anal. Chim. Acta 13, 135, 1955.

19 - G., SPACU, and T. I., PIRTEA,
Rev. Chim. Romania, 1, 5, 1958.

20 - F. J., WELCHER,
Organic Analytical Reagents,
Vol. IV. (Van Nostrand, New-York 1948) p. 295.

21 - J. E., BEAMISH, and A. D., WESTLAND,
Anal. Chem. 30, 805, 1958.

22 - T., MATSUO,
J. Chem. Soc. Japan Ind. Chem. Sect. 54, 707, 1951.

23 - F. S., SHPILEV,
Trudy Dagest Sovietskh Inst. 7, 119, 1955.

24 - C., DUVAL,
Inorganic Thermogravimatric Analysis (Elsevier, New-York, 1953).

25 - W. A., BROOKSBANL, and G. W., LEDDICOTTE,
Anal. Chem. 30, 1785, 1958.

26 - E. R., CALEY, L., GORDON, and G. A., SIMMONS, Jr. Anal. Chem. 22, 1060, 1950.

27 - G., CHARLOT, and D., BEZIER,
Quantitative Inorganic Analysis (Wiley, New-York, 1957).

28 - S. H., SIMONS, and P., CHRISTOPHER,
Anal. Chem. 26, 681, 1954.

29 - R. M., RUSHA, and J. H., YDE,
Anal. Chem. 26, 1345, 1954.

30 - J. A., STEWART, and J. C., BARTLET,
Anal. Chem. 30, 404, 1958.

31 - R. H., STOKES, and B. J., LEVIEN,
J. Am. Chem. Soc. 68, 1852, 1946.

32 - R. H., STOKES,
Trans. Far. Soc. 44, 137, 1948.

33 - I., LEDEN, SVENSK,
Kem. Tidska 64, 145, 1952.

34 - A. E., MARTELL, and M., CALVIN,
Chemistry of the Metal Chelate Compunds (Prentice Hall, New-York, 1952).

35 - H., FREISER, Q., FERNANDO, and G. E., CHENEY,
J. Phys. Chem. 63, 250, 1959.

36 - G. H., MORRISON, and H., FREISER,
Solvent Extraction in Analytical Chem-istry (Wiley, New-York,1957).

37 - H. A., MAHLMAN, G. W., LEDICOTTE, and F. L.,MOORE,
Anal. Chem. 26, 1939, 1954.

38 - L. E., SCROGGIE, and J. A., DEAN,
Anal. Chim. Acta 21, 282, 1959.

39 - H., IRVING, and D. N., EDGINGTON,
J. Inorg. and Nuc. Chem. 10, 306, 1959.

40 - G. M., IDDINGS,
Privat e communication.

41 - R., BLOCK,
Anal. Chem. 133, 110, 1951.

42 - N. J., MEYER, W. I., ARGERSINGER, Jr., and A. W.,
DAVIDSON,
J. Am. Chem. Soc. 79, 1024, 1957.

43 - B. A., SOLDANO, and G. E., BOYD,
J. Am. Chem. Soc. 75, 6107, 1953.

44 - K. S., SPEIGLER, and C. D., CORYELL,
J. Phys. Chem. 57, 687, 1953.

45 - D. D., BONNER, and L. L., SMITH,
J. Phys. Chem. 61, 326, 1957.

46 - J. S., FRITZ, and G. R., UMBREIT,
Anal. Chim. Acta 19, 509, 1958.

47 - G., CARLESON,
Acta Chim. Scand. 8, 1673, 1954.

48 - K. A., KRAUS, and F., NELSON,
Anion Exchange Studies of Metal Complexes, in
the Structure of Electrolytic Solutions, W.J.
Hamer, Ed. (Wiley, New-York, 1959, p. 340).

49 - R. A., HORNE,
J. Phys. Chem. 61, 1651, 1957.

50 - W. R., PERSON, U. L., SCHINDEWOLF, and R.A.HORNE,
AEC Report AECU-3423.

51 - R. H., HERBER, K., TONGUE, and J.W. IRVINE, Jr.,J.
J. Am. Chem. Soc. 77, 5840, 1955.

52 - K. A., KRAUS, F., NELSON, B., CLOUGH, and R. C.,
CARLSON,
J. Am. Chem. Soc. 77, 1391, 1955.

53 - K. A., KRAUS, and F., NELSON,
ASTM, STP No. 195, 1958.

54 - R. A., HORNE, R. H., HOLM, and M. D., MEYERS,
J. Phys. Chem. 61, 1655, 1957.

55 - R. A., HORNE, and M. D., MEYERS,
AEC Report AECU - 3496.

56 - Y., YASHINO, and Y., KEUIMURA,
Bull. Chem. Soc. Japan 30, 563, 1957.

57 - J. P., FARIS,
Anal. Chem. 32, 520, 1960.

58 - R. A., HORNE, R.H., BOLM, and M. D., MEYERS,
J. Phys. Chem. 61, 1661, 1957.

59 - S., LINDENBAUM, G. E., BOYD, and G. E., MYERS,
J. Phys. Chem. 62, 995, 1958.

60 - G. J., DEJONG,
U. S., Patent 2, 768, 990, oct. 30, 1956.

61 - D., JENTZCH, and I., FROTSCHER,
Z. Anal. Chem. 144, 17, 1955.

62 - K. A., KRAUS, and G. E., MOORE,
J. Amer Chem. Soc. 75, 1460, 1953.

63 - C.C., MILLER, and J. A., HUNTER,
Analyst 79, 483, 1954.

64 - M., FREEGARD,
Metallurgia, 58, 261, 1958.

65 - S., KALLMANN, C.G., STEELE, and N.Y., CHU,
Anal. Chem. 28, 230, 1956.

66 - E. W., BERG, and J. T., TRUEMPER,
Anal. Chem. 30, 1827, 1958.

67 - E. R., BAGGOTT, and R. G., WILLCOCKS,
Analyst. 80, 53, 1955.

68 - J. A., HUNTER, and C. C., MILLER,
Analyst. 81, 79, 1956.

69 - S., KALLMANN, H., OBERSTSIN, and R., LIU,
Anal. Chem. 30, 1846, 1958.

70 - L., LEVENTHAL, and C. S., GARNER,
J. Am. Chem. Soc. 71, 371, 1949.

71 - D. C., ATKINS, and C. S., GARNER,
J. Am. Chem. Soc. 74, 3527, 1952.

72 - S., IONESCU, I., NEGOESCU, and I., GAINAR,
A/CONF 15/P/1279

73 - K., MIYAZAKI,
AEC Report NYO-4876.

74 - F., BARRIERA,
AEC Report A/CONF 15/P/1818.

75 - E., SCHUMACHER,
Helv. Chim. Acta 40, 221, 1957.

76 - D. J., EVE, and E. STRASHEIM,
J. S. Afr. Chem. Inst. 9, 5, 1956.

77 - J. CHOLAK, D. M., HUBBARD, and R. E., BURKEY,
Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 15, 754, 1943.

78 - JOHNSTON, G.S., GOTSHALLE, KYLER, W.,
Amer J. Röentgenol Radium Ther. Nucl. Med. 1967
101, 3, 548.

G A L L I U M

Elément stable $^{70}_{31}Ga$

En fait le Gallium naturel est composé de :

Ga 69 ..... 60, 40 %
Ga 71 ..... 39, 60 %

PHYSIQUE .

(voir Tableau page suivante)

.....

RADIATION EN MEV

ISOTOPES	1/2 VIE	β^-	β^+	γ MEV
^{66}Ga	9,5 h.		0.40 (0.7 %)	0.83 (2)
			0.74 (1.3 %)	1.04 (30)
			0.88 (4.7 %)	1.37 (3)
			1.40 (~ 2 %)	1.58 (0)
			1.75 (~0.5%)	1.93 (4)
			Others	2.18 (6)
				2.40 (2)
				2.75 (22)
				3.24 (2)
				3.41 (3)
				3.78 (2)
				4.12 (2)
				4.33 (5)
				4.83 (2)
^{67}Ga	77.9 h.		<0.01 %	0.090 (2.7 %)
				0.092 (63.9 %)
				0.182 (29.6 %)
				0.206 (1.07 %)
				0.296 (20 %)
				0.388 (4.9 %)
				0.496 (0.4%)
				0.790 (0.2 %)
				0.880 (0.4 %)

ISOTOPES	*1/2 VIE*	β^-	β^+	γ *MEV*
^{68}Ga	68 mn.		0.800 (10 %) 1.900 (90 %)	1.020
^{72}Ga	14,2 h.	0.64 (42 %) 0.96 (31 %) 1.51 (10 %) 2.53 (9 %) 3.17 (8 %)		0.607 (7) 0.630 (21) 0.690 (0) 0.768 (3) 0.810 (3) 0.834 (94) 0.894 (10) 1.050 (7) 1.317 (2) 1.463 (4) 1.595 (6) 1.859 (6) 2.203 (30) 2.491 (10) 2.508 (17)

CHIMIE .

Le Gallium vient dans le tableau de Mendeleev après le Zinc et avant le Germanium . Il donne un degré d'oxydation 3^+ .

LE CHLORURE DE GALLIUM .

En milieu HCl 7 N on extrait $HGaCl_4$ par l'éther isopropylique ou par l'éther, Fe III, Au III Ta III Ti III sont extraits aussi mais en les réduisant préalablement ils restent en solution aqueuse . Le Gallium à l'état III est assez volatile dans l'éther - (1-2) .

LE THIOCYANATE DE GALLIUM .

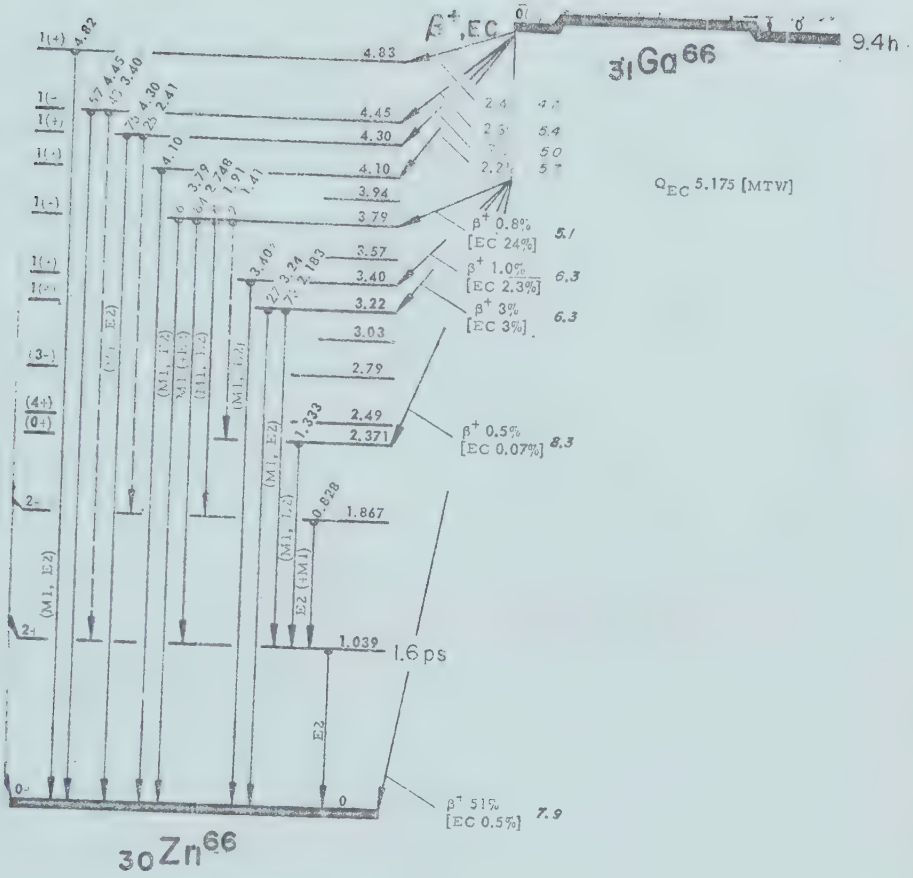
Le thiocyanate de Gallium est extrait par l'éther-tétrahydrofuranne (3) .

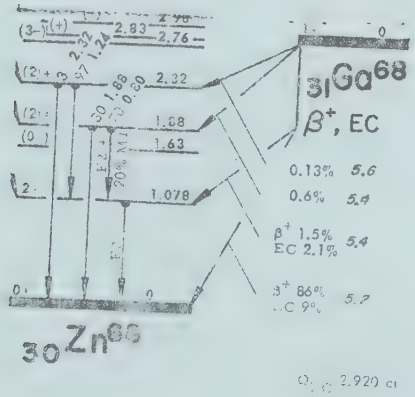
LE GALLIUM ET LA RHODAMINE B.

Ga III en milieu HCl 6N et en présence de rhodamine B donne un composé violet-rouge extractible par le benzène (4).

LE GALLIUM ET LE CUPFERRON .

En milieu H_2SO_4 5N on peut précipiter ou extraire le Gallium (5) (6) .





QEC 2.920 ca
(MTW)

LE GALLIUM ET L'OXINE .

L'oxinate de Gallium peut être extrait par le chloroforme à pH > 2 en présence de cyanure (7, 8) .

LE GALLIUM ET LES RESINES .

En milieu HCl on sépare AI III et In III et Ga III étant fixé comme anion (9) (10) .

SEPARATIONS .

1°- Séparation de GRUWERMAN et KRUGER (Int. J. of Applied Rad. and Isot. Vol 5 p. 28).

Les auteurs utilisent une cible en zinc, les réactions utilisées sont :

^{66}Zn (d, n) ^{67}Ga

$^{67}2n$ (d, 2n) ^{67}Ga

Autres réactions importantes :

^{66}Zn (d, 2n) ^{66}Ga

^{67}Zn (d, n) ^{68}Ga

^{68}Zn (d, 2n) ^{68}Ga

^{66}Zn (d, α) ^{64}Cu

Le Gallium est séparé par coprécipitation avec $Fe(OH)_3$ du Zn .

Le cuivre contaminant est retenu dans le surnageant . Le fer est enlevé par précipitation avec KOH . Le potassium et le cuivre résiduels sont séparés par échangeurs d'ions .

- La cible en zinc, de 5g, est dissoute dans un minimum de HCl .
- La solution est diluée à 100 ml.
- On ajoute 20mg de Fe III et Cu II comme entraîneurs
- Le pH est bien ajusté à 5, 5 avec NH_4OH et la solution est laissée au repos 15 minutes .
- Le précipité est retiré par centrifugation et dissous dans HCl .
- Une seconde précipitation est effectuée pour assurer la séparation du cuivre .
- Le dernier précipité est dissous dans un minimum de HCl et le volume est ajusté à 20 ml avec de l'eau, un excès de KOH est ajouté .
- Après avoir chauffé à ébullition, le précipité est séparé par centrifugation et le surnageant contenant le Gallium est conservé .
- Le précipité redissous dans HCl est précipité une nouvelle fois .
- Les surnageants sont ajoutés, neutralisés avec HCl de manière à avoir une solution en HCl 3N .
- La solution est passée à travers une résine Dowex qui a été préalablement conditionnée avec HCl 3N .
- Trois volumes de HCl 3N sont passés pour enlever K et Cu .
- Le Gallium est élué avec HCl 0, 2 N.
- La solution est évaporée à siccité puis traitée avec HNO_3 pour enlever toute trace organique .
- On transforme Ga, en chlorure avec HCl .

2°- Séparation de CRASEMANN B.
Phys. Rev. 90 995 (1953) .

- La cible en zinc est diluée dans HCl, puis est placée à HCl 6N .
- Le chlorure de Gallium est extrait par l'éther .
- La phase éthérée est lavée avec HCl 6N puis évaporée.

3°- Séparation de PINAJIAN .
(Isotopes et Radiation Technology Vol. 1 n°4).

Le Ga 72 de 14, 2 heures peut être obtenu avec la réaction ^{71}Ga (d, p) ^{72}Ga - La cible utilisée de $Ga_2 O_3$ de Gallium naturel est formée de 40% de ^{71}Ga et 60% de ^{69}Ga . L'irradiation de l'isotope 69 mène à la formation du Ga 70 de 21 min. de durée de vie qui n'est pas un parasite gênant .

Pour l'administration à l'homme le citrate est préparé en effectuant la dissolution de $Ga_2 O_3$ dans une ampoule en quartz avec HCl concentré et légèrement à chaud .

- Le Gallium dissous, additionné d'indicateur de bromocresol, reçoit une solution d'acide citrique jusqu'à ce que la solution devienne rouge (pH 6) .
- Cette manipulation est effectuée en milieu stérile .

. Le Gallium 68, quant à lui, est obtenu par des moyens détournés du cyclotron :

$$^{69}Ga \ (P, 2n) \ ^{68}Ge \xrightarrow{250 \text{ jours}} {}^{68}Ga \ (1/2 \text{ vie: } 68 \text{ min.})$$

La cible utilisée est soit Ga dans une capsule de Nickel, soit $Ga_2 O_3$ dans une ampoule d'aluminium .

^{68}Ge est séparé de Ga en distillant $Ge Cl_4$, le germanium est quant à lui extrait du distillat par CCl_4 . Après avoir fait repasser le germanium en phase aqueuse, neutraliser et évaporer, le germanium est séparé à l'état d'orthogermanate de Magnésium .Mg_2 Ge O_4 .

Le germanium est accumulé sur une colonne d'alumine le Ga^{68}fils est éluée par une solution d'EDTA 0,005M ajustée à pH 7 .

La formation de ^{67}Ga de 1/2 vie 77,9 heures à partir de ZnO enrichi en ^{68}Zn est donnée par la relation ^{68}Zn (p, 2n) ^{67}Ga . Le Cu 67 parasite est éliminé par une résine échangeuse d'ions après dissolution de la cible par HCl . Le gallium est extrait par l'éther isopropylique . Le rendement de l'irradiation est de 30 mc/mA/hr avec des protons de 23 Mev et un faisceau de 70 μA.

APPLICATIONS BIO-MEDICALES (11-30) .

Le Gallium est un élément toxique . A dose traceuse, il se fixe sur les tumeurs de l'os et permet de détecter les métastases ainsi que les tumeurs du cerveau.

R E F E R E N C E S

1 - HONISHI, et SANDELL, E. B.,
Anal. Chim. Acta 13, 159, 1955.

2 - MILNER, WOOD, A. J., et WOODHEAD, J. L.,
Analyst 79, 272, 1954.

3 - SPECKER, H., et BANKMANN, E.,
Z anal. Chem. 149, 97, 1956.

4 - SALTYKOVA, V. S., et FABRIKOVA, E. A.,
Zn anal. Khim. 13, 63, 1958.

5 - SHERRER, J. A.,
J. Research. NaH Bur. Standards 15, 585, 1935.

6 - GASTINGER, E.,
Z Anal. Chem. 140, 244, 1953.

7 - LACROIX, S.,
Anal. Chim. Acta, 1, 260, 1947.

8 - MOELLER, T., et COHEN, A. J.,
Anal. Chem. 22, 686, 1950.

9 - KRAUS, K. A., NELSON, F., et SMITH, Gev.,
J. Phys. Chem. 58, 11, 1954.

10 - KLEMENT, R., et SANDMANN, H.,
Z Anal. Chem. 145, 325, 1955.

11 - DUDLEY, H. C., and LEVINE, M. D.,
Studies of the toxic Action of Gallium,
J. Pharmacol. Exptl. Therap. 95, 487-493 (1949).

12 - DUDLEY, H. C., and GARZOLI, R. F.,
Preparation and Properties of Gallium Lactate,
J. Am. Chem. Soc. 70 : 3942-3943 (1948).

13 - DUDLEY, H. C.,
Determination of Gallium in Biological Materials,
J. Pharmacol. Exptl. Therap., 95 : 482-486 (1949).

14 - DUDLEY, H. C., MADDOX, G. E., and LA RUE, H. C.,
Studies of the Metabolism of Gallium,
J. Pharmacol. Exptl. Therap. 96 : 135-138 (1949).

15 - DUDLEY, H. C., and MADDOX, G. E.,
Deposition of Radio. Gallium (^{72}Ga) in Skeletal Tissues,
J. Pharmacol. Exptl. Therap. 96 : 224-227 (1949).

16 - DUDLEY, H. C., MUNN, J. I., and HENRY, K. E.,
Studies of the Metabolism of Gallium. II. J. Pharmacol. Exptl. Therap. 98 : 105-110 (1950).

17 - DUDLEY, H. C., HENRY, K. E., and LINDSLEY, B. F.,
Studies of the Toxic Action of Gallium. II. J. Pharmacol. Exptl. Therap. 98, 409-417 (1950).

18 - DUDLEY, H. C., IMIRIE, G. W., Jr., and ISTOCK, J. T.,
Deposition of Radiogallium (^{72}Ga) in Proliferating Tissues, Radiology, 55 : 571-578 (1950).

19 - KING, E. R., and PERKINSON, J. D.,
Preliminary Distribution Studies of $^{72}_{31}Ga$ in the Wistar Rat, Texas Rept. Bio. Med. 8, 491-497 (1950).

20 - KING, E. R., PERKINSON, J. D., Jr., BRUNER, H. D. and GRAY, J.,
Excretion of Gallium by the Rat and by man, Science, 113 : 555-557 (1951).

21 - LANG, F. R.,
A study of the Use of Radioactive Gallium in Medecine,
Ann. Internal Med. 35 : 1237-1249 (1951).

22 - BRUCER, M., ANDREWS, G. A., and BRUNER, H. D.,
A study of Gallium, Radiology, 61 : 534-613 (1953).

23 - KING, E. R., MASON, M. W., MESSINGER, N. B., and DUDLEY, H. C.,
A Preliminary Report on the use of ^{72}Ga in Clinical Tracer Studies, Radiology, 59 : 844-847 (1952).

24 - WOLINS, W., and BOND, V. P.,
Hematologic Findings in Human Beigs Given Therapeutic Doses of ^{72}Ga, Blood, 13 : 865-873 (1958).

25 - VAN der WERFF, J. T.,
Clinical Investigations on the Use of Radioactive Gallium (^{66}Ga and ^{67}Ga) in Bone Diseases, Acta Radiol. 41 : 343-347 (1954).

26 - GLEASON, G. I.,
A positron cow, Intern. J. Appl. Radiation Isotopes, 8 : 90-94 (1960).

27 - GREENE, M. W., and TUCKER, W. D.,
An Improved ^{68}Ga Cow, Intern. J. Appl. Radiation Isotopes, 12 : 62-63 (1961).

28 - ANGER, H. O., and GOTTSCHALK, A.,
Localization of brain Tumors with the Positron Scintillation Camera, J. Nucl. Med. 4 : 326-330 (1963).

29 - MUNDINGER, F.,
The Localisation of Brain Tumors by Means of Radioisotopes. II, Medicamundi, 7 : 81-91 (1961).

30 - MULTRY, W. C., and DUDLEY, H. C.,
Studies of Radiogallium as a Diagnostic Agent in Bone Tumors.
J. Lab. Clin. Med. 37 : 239-252 (1951).

A R S E N I C

Elément stable : $^{75}_{33}$ AS

PHYSIQUE .

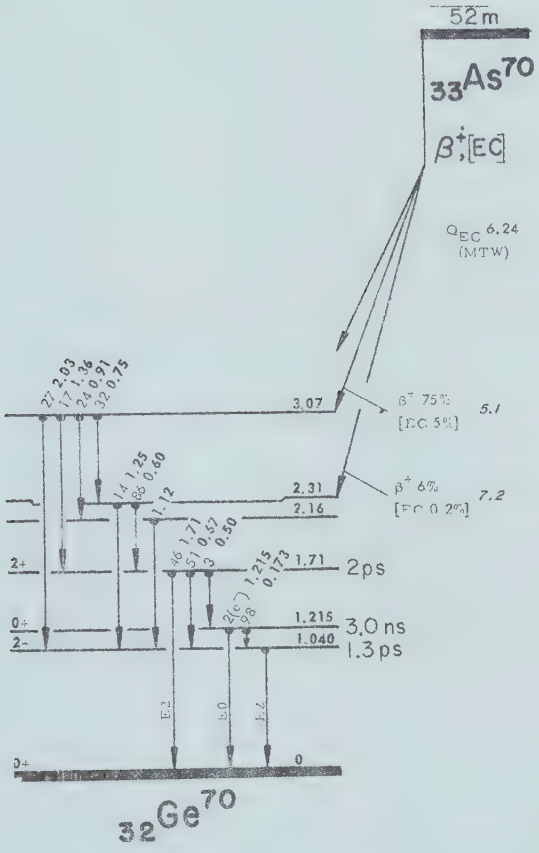
Le tableau montre six isotopes de l'Arsenic de nombres de masse compris entre 71 et 77 . Les deux premiers sont β^+, le troisième γ , pour le quatrième, β^- et β^+ à la fois, les deux derniers, β^- .

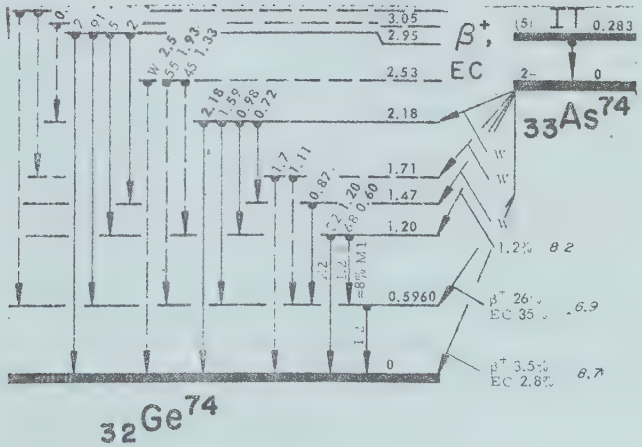
TABLEAU DES ISOTOPES DE L'ARSENIC OBTENUS AU CYCLOTRON

Nucléide	*1/2 vie*	*Méthode de préparation*	*Types de désintégration*	*Energie des radiations en Mev*
As^{71}	62 h.	Ge^{70} (d,n)	EC (60 %)	
			β^+ 0.81 (40 %)	
			γ 0.023, 0.175	
As^{72}	26 h.	Ga^{69} (α,n)	EC (70 %)	
		Ge^{72} (p,n)	β^+ (30 %)	3.34,2.50,1.84, 0.670,27
		Ge^{72} (d,2n)	γ 0,63, 14 autres	
As^{73}	76 j.	Ge^{72} (d,n)	EC	
		γ	γ avec Ge^{73m}	0.0135, 0.0539

Nucléide	*1/2 vie*	*Méthode de préparation*	*Types de décroissance*	*Energie des radiations en Mev.*
As^{74}	17.5 j.	Ga^{71} (α,n)	EC	(41 %)
		Ge^{74} (d,2n)	β^-	1.36 (16%)0.69 (16%),0.63
		Ge^{74} (p,n)	β^+	1.53 (25%), 0.92 (3%)
		As^{75} (n,2n)	γ	0.596, 0.635
As^{75}	100 % naturel			
As^{76}	26.6 h.	As^{75} (n,γ)	β^-	2.97 (50%), 2,41 (31 %)
		As^{75} (d,p)		1.76 (15%), 0,36 (3 %)
		Br^{79} (n,α)	γ	0,560, 0.64, 1.20,1.40, 2.05
		Se^{76} (n,p)		
As^{77}	38.8 h.	Ge^{76} (d,n)	β^-	0.68 (98 %), 2 autres(2%)
			γ	0.245,0.52, 0.086, 0.160

Le nombre important de nucléides provient du fait que la cible dont ils dérivent est riche en éléments différents . La composition d'une cible en germanium naturel est :


52m
33As70
β+,[EC]
QEC 6.24
(MTW)
β+ 75%
[EC 5%]
5.1
β+ 6%
[EC 0.2%]
7.2
3.07
2.31
2.16
1.71
2ps
1.215
3.0 ns
1.040
1.3 ps
0
32Ge70


3.05
2.95
β+,
EC
2.53
2.18
1.71
1.47
1.20
0.5960
0
IT
0.283
2-
0
33As74
1.2% 8.2
β+ 26%
EC 35%
6.9
β+ 3.5%
EC 2.8%
8.7
32Ge74

Ge	70	20,52 %
Ge	72	27,43 %
Ge	73	7,76 %
Ge	74	36,54 %
Ge	76	7,76 %

Ceci montre que pour avoir un isotope bien déterminé de l'arsenic, il faut partir d'une cible enrichie.

CHIMIE .

De configuration électronique $4\ s^2\ p^3$, l'élément As se sublime à 610°C, il existe sous deux formes cristallines, une métallique grise, l'autre jaune (1) . Ce dernier est obtenu par refroidissement des vapeurs d'Arsenic mais il se montre très volatile et plus réactif que l'arsenic métal, il est métastable et passe rapidement à la forme métal .

L'ARSENIC et LES HALOGENES (2)

Par action directe, As oxyde-halogène, il se forme des halogénures d'arsenic . As Cl_3 est très facilement hydrolysé, As F_5 n'existe que sous forme gazeuse . L'arsenic sous forme 3+ se distille très facilement même pour des températures inférieures à 107 °C, en présence d'un courant de CO_2 ou d'azote . Les halogènures de As 3+ sont extraits à 68% dans l'éther (4) . Ils forment aussi des xanthates qui sont solubles dans C Cl_4 .

Le diéthyldithiocarbamate d'ammonium forme un composé avec As III (et pas avec As V) qui peut être extrait par le chloroforme en milieu sulfurique .

- As H_3 . L'arsenic peut être extrait sous la forme de gaz As H_3 (3) . dans le test de Marsh (toxicologie), il laisse en brûlant sous un tube en verre, un dépôt noir.

LES OXYDES DE L'ARSENIC III .

$As_4 O_6$ le sesquioxyde est obtenu à partir du sulfure. Cet oxyde de l'arsenic se montre soluble dans l'eau à raison de 2,04 %.

L'ARSENIC V .

Son oxyde est blanc, amorphe, préparé à partir de la déshydratation de l'acide correspondant . L'acide arsénique est plus faible que l'acide phosphorique, son Ka est de $5\ 10^{-3}$, et les sels arseniates s'hydrolysent très facilement .

LES SULFURES D'ARSENIC .

L'insolubilité des sulfures d'arsenic dans HCl est fréquemment utilisé pour séparer l'arsenic des autres éléments .

$As_2 S_3$ est un composé jaune à l'état colloïdal obtenu en saturant une solution d'acide arsénieux par H_2S . Il est difficile d'obtenir $As_2 S_5$ en faisant passer H_2S dans une solution d'arséniate car H_2S est réducteur et transforme une partie de $As_2 S_5$ en $As_2 S_3$.

$As_2 S_3$ peut être dissous dans une solution acide nitrique concentré ou acide sulfurique concentré . Les sulfures possèdent aussi des propriétés acides et se dissolvent très bien dans les bases fortes .

LES SEPARATIONS .

Les cibles sont en Germanium, elles contiennent toujours des traces d'arsenic (0,0001%), l'arsenic radioactif ne sera jamais sans entraîneur . L'extraction de l'arsenic à l'état de trichlorure par distillation est complété en cinq minutes, ce qui peut être dû, soit à la présence d'entraîneur, soit à la distillation concomitante de HCl.

L'extraction de diéthyldithiocarbamate dans CCl_4 donne de bons résultats, même pour les micro quantités .

En irradiant une cible de germanium naturel, on obtient les arsenics 69, 70, 71, 72 et 76 de courte vie, au bout d'une semaine, il ne reste plus que As 74 (17, 5j) et As 73 (76j) . Ce dernier possède des raies γ de 14 et 54 Kev qui n'interfèrent pas avec celles de As 74 (596 et 635 Kev) .

1°- Séparation de SAITO K. IKEDA, SAITO M.
Ge - Ass. Bull. Chim. Soc. Japan, n°7, vol. 33, pp 884-886 .

On utilise une cible en germanium de grande pureté, ou de dioxyde de germanium. Cette cible est placée dans un support refroidi par eau et maintenue par une feuille en aluminium très fine (20 μ) . Quand on utilise l'oxyde, on en fait un mélange avec une solution diluée de résine de phtalate de glycérine dans l'acétate d'éthyle, on le place sur une feuille d'aluminium et on cuit cette dernière à 250°C. L'irradiation est conduite pendant deux heures au moins avec des protons de 10 à 14 Mev . Après irradiation, on obtient plusieurs isotopes du germanium 69, 70, 71, 72, 73, 74 et 76 (réactions p, n) et quelques traces d'isotopes du gallium 67, 68, 70 et 72 (réactions p, 2p). Avec un courant de 15 μA et une irradiation de 5 H, on obtient une quantité de 1 mC .

- La cible de germanium est placée en milieu HCl 6 N dans un courant de chlore . Le tétrachlorure de germanium distille, on continue la distillation jusqu'à ce qu'il reste 1 ml de substance . On recommence cette opération trois fois .
- Si on utilise une cible en oxyde de germanium, on la place à distiller de façon similaire . Le chlore, après distillation du chlorure de germanium, est enlevé par un courant d'hydrogène .

- On effectue ensuite la distillation de As en présence de 10 ml de HCl 10 N et de 5 ml de HBr 9N, dans un récipient refroidi par eau froide .
- L'arsenic est trouvé dans la tête de la distillation .
- On effectue ensuite une extraction par solvant . Le distillat est chauffé à siccité avec 2 ml d'$H_2 SO_4$ IN, 5 ml d'acide nitrique, 15 N, puis avec 1 ml d'H Cl 12 N et 15 ml d'eau, il est chauffé à 50°C.
- Le produit est ensuite traité par 3ml de KI (10%) et sulfite de sodium (15) .
- On place la solution à pH5 avec un tampon acétate (5ml, 10%), et en milieu ammoniacal, on agite en présence de CCl_4 pendant 1mn avec une solution à 0, 1% de diéthyldithiocarbamate de sodium .
- Le rendement de l'extraction chimique est de 90% .

2°- Séparation de LANZ et HAMILTON .
As -Ge . MDDC. 1596 .

Une cible en germanium pur spectroscopiquement est bombardée avec des deutons . On laisse la cible pendant quelques jours pour ne plus avoir les As à vie-courte .

- A la cible, on ajoute HCl en excès et on fait passer un courant de chlore gazeux qui maintient l'arsenic au stade V .
- On effectue la distillation du tétrachlorure de germanium, le pentachlorure d'arsenic non volatile reste en solution .
- Par la suite, on ajoute 48% de H Br, on arrête le courant de chlore , As Cl_5 se transforme en As Cl_3 qui peut être distillé .
- Le distillat se fait en milieu nitrique et la solution est évaporée à sec, As Cl_3 se transforme en acide arsenique .
- L'arsenic radioactif est préparé dans HCl N/10 .

3°- Séparation de IRVINE.
As. Ge I Phys. Chem. 46, 810 (1942) .

- On place la poudre de la cible bombardée dans un flacon, on y ajoute de l'arsenite de sodium, à raison du mg (0,5 mg environ) .
- On ajoute 25 ml de HCl 12 M, on chauffe et on dissout en apportant goutte à goutte 30% de $H_2 O_2$ (10-20ml) en 5 mn.
- Le germanium est enlevé de la solution sous forme de tétrachlorure .
- En ajoutant de temps en temps $H_2 O_2$, As 5+ ne se transforme pas en As 3+ qui lui, serait volatile .
- De l'acide bromhydrique (5M) réduit As 5+ ou As 3+. La solution est distillée dans un bain froid . Quand les fumées de brome commencent à apparaître, on ajoute 10 ml de HCl 12 M et 5 ml de HBr 5 M. On continue la distillation jusqu'à l'apparition des fumées, puis on ajoute de nouveau HCl et HBr .
- L'arsenic métal est précipité à partir du distillat par adjonction de 1 à 2 g d'hypophosphite d'ammonium et à chaud .
- Pour les études biologiques, le métal est converti en solution de Fowler .

4°- Séparation de GRUVERMAN et KRUGER.
As-Ge (Intern. J. Appl. Rad. and isotopes, 1959, vol. 5, p. 28) .

Les auteurs donnent la liste des éléments produits :

^{72}Ge (d, n) ^{73}As

^{73}Ge (d, 2n) ^{73}As

^{73}Ge (d, n) ^{74}As

^{74}Ge (d, 2n) ^{74}As

Les réactions parasites sont :

^{70}Ge (d, n) ^{71}As

- La cible en germanium (environ 5g) est laissée au repos pendant 10 j. après son irradiation, puis dissoute dans de l'eau regale .
- La solution est évaporée jusqu'à siccité, pendant qu'un courant de Cl_2 traverse la solution .
- Après avoir dilué avec 15 ml d'HCl, on place la solution dans un appareil à distiller .
- Le germanium est distillé vers un milieu 6N Na OH.
- Les résidus d'évaporation sont 3 fois de suite remis en solution dans HCl puis redistillés .
- Au résidu final, après adjonction de HCl et Cu Cl ($As^{5+} \rightarrow As^{3+}$) on fait une distillation . Les vapeurs d'arsenic sont captées dans un récipient refroidi à l'eau froide .
- Le distillat est dilué au volume désiré pour l'emploi.

APPLICATIONS BIO-MEDICALES .

L'arsenic 74 sert essentiellement à localiser les tumeurs cérébrales .

L'emploi courant de la sérumalbumine marquée à l'Iode 131 en Gamma-encéphalographie possède l'inconvénient notoire d'une résolution spatiale médiocre. L'émetteur β^+ qu'est l'arsenic 74 possède en coïncidence une détection précise (5) .

R E F E R E N C E S

1 - SNEED, M. C., and BRASTED, R. C., "comprehensive inorganic chemistry", vol. 5, p. 5, D. VAN NOSTRAND Co., Princeton, N. J., 1956.

2 - CHARLOT, G., and BEJIER, K., "Quantitative Inorganic analysis", methuen and Co., London ; JOHN WILEY and Sons, Inc., NEW-YORL, 1957.

3 - WALTON, H. F., "Principles and methods of chemical analysis", Prentice-Hall, inc., NEW-YORK, 1952.

4 - HILLEBRAND, W. F., LUNDELL, G. E. F., BRIGHT, H. A., and HOFFMAN, J. I., "Applied inorganic analysis", JOHN WILEY and Sons, NEW-YORK, and ed., 1953.

5 - SWEET, W. H., BROWNELL, G. L., - J. A. M. A. 1955, 157, 4, p. 1183.

B R O M E

Elément stable $^{79}_{35}Br$

PHYSIQUE .

Les isotopes obtenus au cyclotron sont dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU DU BROME

ISOTOPES	*1/2 VIE*	*MODE DE DECROISSANCE*	*METHODE DE PREPARATION*
Br^{74}	~40 min	(β+	Cu^{65} (C^{12}, 3n)
		(	
		(EC	
Br^{75}	~1.6 h.	(β+	Cu^{65} (C^{12}, 2n)
		(	Se^{74} (d, n)
		(EC	Se^{74} (p, γ)
Br^{76}	~17 h.	β+	As^{75} (α, 3n)
			Se^{76} (p, n)
Br^{77}	~57 h.	(EC 99 % ; β^+ 1 %	As^{75} (α, 2n)
		(	
		(EC 95 % ; β^+ 5 %	As^{74} (α, p)
			Se^{76} (d, n)
Br^{80}	~18 m.	β^- 92 %	Se^{80} (p, n)
		β^+ ~3 %	
		EC ~5 %	Br^{79} (d, p)
Br^{82}	~36 h.	β^-	Se^{82} (p, n)
			Se^{82} (d, 2n)
Br^{83}	~2,4 h	β^-	Se^{82} (d, n)

Le Brome naturel est constitué de :

{ Br 79 ..... 50 537 %
{ Br 81 ..... 49 463 %

CHIMIE .

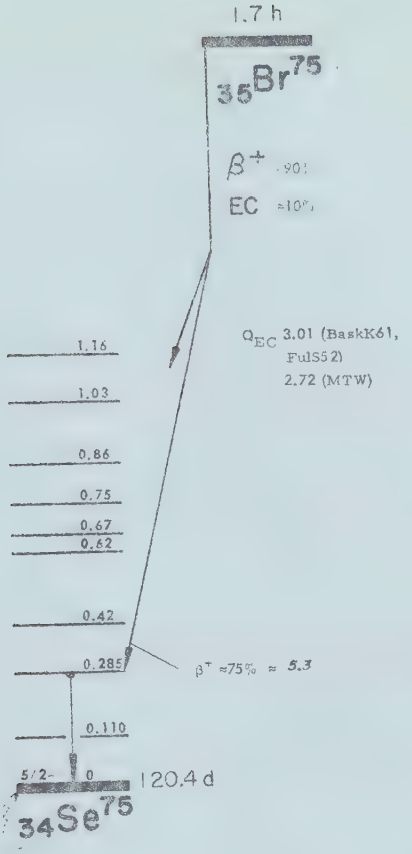
Le Brome fait partie des halogènes dont les propriétés générales ont été étudiées avec le Fluor .

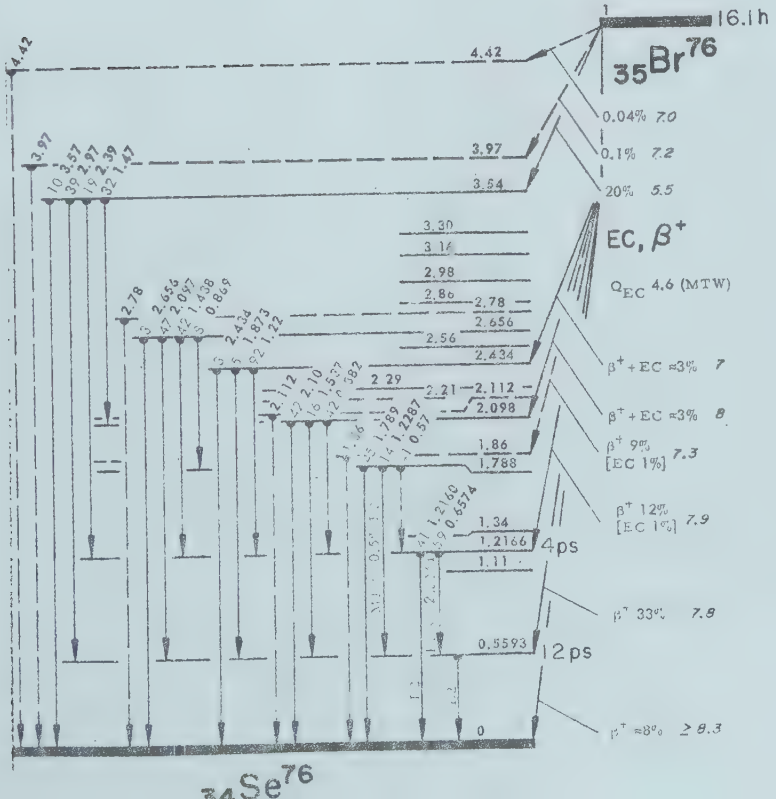
SEPARATIONS .

1°- Séparation de OVERSTREET-JACOBSON Br/ Se (NNES Vol. 9 Book 3 pp 1453) .

Le sélénium 82 est fondu sur une cible de cuivre, puis il est bombardé avec des deutons .

- Le sélénium est dissous par HNO_3 concentré . La solution est diluée à 6M.
- On effectue une distillation, Br^{82} est avec, on le reprend par CCl_4 puis on lave la phase organique par trois fois avec de l'eau distillée .
- La solution de CCl_4 est traversée par un flux de gaz Cl_2 pour produire une couleur brune .
- Le mélange est placé sous la lumière du soleil pendant au moins une heure .
- Le mélange CCl_4 est extrait avec un excès de $Na_2 So_3$ ou $Na_2 S_2 O_3$ pour former une solution de Bromure sans entraîneur .


1.7 h
35Br75
β+ ~90%
EC ≈10%
QEC 3.01 (BaskK61, FulS52)
2.72 (MTW)
1.16
1.03
0.86
0.75
0.67
0.62
0.42
0.285
β+ ≈75% ≈ 5.3
0.110
5/2-
0
120.4 d
34Se75


1
16.1 h
35Br76
4.42
3.97
3.54
0.04% 7.0
0.1% 7.2
20% 5.5
EC, β+
QEC 4.6 (MTW)
3.30
3.16
2.98
2.86
2.78
2.656
2.56
2.434
β+ + EC ≈3% 7
2.29
2.21
2.112
2.098
β+ + EC ≈3% 8
1.86
1.788
β+ 9%
[EC 1%] 7.3
1.34
1.2166
4ps
β+ 12%
[EC 1%] 7.9
1.11
β+ 33% 7.8
0.5593
12ps
0
β+ ≈8% ≥ 8.3
34Se76

2°- Séparation de SNELL As/Br
(Phys. Rev. 52 1007 (1937)-) .

La cible est constituée d'oxyde Arsénieux . Formation de Br 76 ou Br 77

- La cible est dissoute dans une solution de Na OH contenant KBr comme entraîneur .
- On ajoute HNO_3 pour rendre la solution légèrement acide , puis le brome est précipité à l'état de Ag Br.

3°- Séparation de SNELL, LEVINGER , MEINERS, SAMPSON, WILKINSON .
(Phys. Rev. 72 545 (1947)-) .

- La cible est dissoute dans HNO_3 8N (Cu, Se, As) .
- On ajoute $KClO_3$.
- Le brome est extrait par CCl_4 .
- L'extraction en retour se fait par KNO_2 .

4°- Séparation de PERLOW, STEHNEY .
(Phys. Rev. 107, 776 (1957)-) .

- La cible est dissoute dans HNO_3 IN + 0,5 M $KBrO_3$
- On fait passer dans la solution un air plein de vapeur de Brome .
- Cet air passe dans une solution de CCl_4, le brome radioactif y est dissous .

APPLICATIONS BIO-MEDICALES :

Le Brome se distribue dans le compartiment extra-cellulaire dont on peut apprécier l'étendue .

KRYPTON

Elément stable $^{84}_{36}Kr$

Dans le krypton, on trouve un mélange de plusieurs isotopes :

Kr 78	0,354 %
Kr 80	2,27 %
Kr 82	11,56 %
Kr 83	11,55 %
Kr 84	56,90 %
Kr 86	17,37 %

PHYSIQUE.

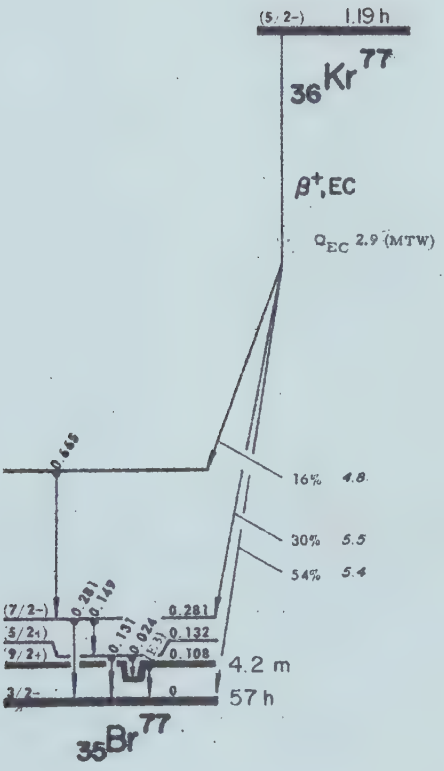
Parmi les isotopes de cyclotron, certains sont utilisables en médecine et sont réunis dans le tableau de la page suivante :

.....

ISOTOPES	*1/2 VIE*	*TYPE DE DECROISSANCE*	*METHODE DE PREPARATION*
^{77}Kr	1,2 h.	CE 20 % β^+ 80 % γ : 0,11 ; 0,13 Mev	^{74}Se (α, n)
^{79}Kr	34,5 h.	CE 95 % γ^+ 5 % : 0,04,0,26Mev	^{76}Se (α, n) ^{79}Br (d, Zn) ^{79}Br (p, n) ^{78}Kr (d, p)
^{83}Kr	114 mn	IT γ : 0,03 Mev	^{80}Se (α, n) ^{82}Kr (d, p)

CHIMIE .

Le krypton fait partie de la famille des gaz rares dont on étudiera ensuite le Xénon . Les gaz rares doivent être obtenus purs, il convient donc d'écarter les constituants gazeux de l'air . L'azote est enlevée du gaz en le faisant passer dans une éponge en titane, 14 à 20 mesh à 1000- 1100°C . L'oxygène quant à lui, réagit avec le cuivre à 350°C pour former Cu O. L'hydrogène CO, les hydrocarbures sont traités par Cu O à 500°C qui oxyde (1) H_2 en H_2O et CO en CO_2, de la même manière les hydrocarbures sont transformés en H_2O et CO_2 . L'eau est condensée dans des chambres froides, et le


(5/2-) 1.19 h
36Kr77
β+,EC
QEC 2.9 (MTW)
0.465
16% 4.8
30% 5.5
54% 5.4
(7/2-)
5/2+)
9/2+)
3/2-
0.281
0.149
0.131
0.024
0.281
0.132
0.108
0
4.2 m
57 h
35Br77

gaz peut-être passé sur des desséchants : $P_2 O_5$, $Mg (ClO_4)_2$ et $Ca Cl_2$. Le CO_2 peut être écarté du gaz par l'ascarite , ou par un mélange Ca O- Na OH . Les halogénures d'hydrogène sont de la même façon que le CO_2 , la proie des sels basiques . Il arrive que l'on trouve dans le gaz N_2O qui est enlevé en effectuant une réduction catalytique avec H_2 ou en l'oxydant avec du permanganate pour former NO. NO et NO_2 qui sont alors captés par Na OH, ainsi que les halogènes (2) .

Le gaz provenant de la cible dissoute circule grâce à une pompe Toepler (3) .

La distillation et l'absorption sont très utilisées pour séparer les gaz rares (4-10) . Le charbon actif (12) le silicagel (11) sont employés comme adsorbants .

SEPARATION .

Séparation de CREUTZ, DELSASSO, SUTTON, WHITE, BARKAS .
(Phys. Rev. 90, 995 (1953)-) .

- La cible est faite de $Pb Br_2$ étalée sur une plaque en nickel .
- Les particules incidentes chassent le gaz radioactif produit au travers d'un long tube rempli de laine de verre à température basse .

APPLICATIONS BIO-MEDICALES .

Le Krypton, non diffusible hors de l' a r b r e cardiovasculaire permet de connaître le radiocardiogramme global . Le gaz radioactif est sélectif du cœur droit, car

après passage dans les cavités droites, il est éliminé en quasi totalité lors de sa première traversée pulmonaire (13-19) . De même le débit sanguin cérébral, analysé par détection externe, utilise le krypton (20-23) .

R E F E R E N C E S

1 - BOND, W. D., and CLARK, W. E.,
"Reduction of CuO by hydrogen. II. Conversion of hydrogen to water over fixed beds". Oak rid ge national Laboratory report ORNL - 2816 (1960).

2 - BRUCE, F. R., FLETCHER, J. M., HYMAN, H. H., and KATZ, J. J.,
Editors Process Chemistry, Progress in nuclear energy, series III. Mc Graw-Hill, New-York, or Pergamon Press, London, (1956) p. 345.

3 - WILSON, E. J.,
Vacuum 3, 267-88 (1953).

4 - ALLEN, F. J., and MOORE, P. B.,
JACS 53, 2512-22 (1931).

5 - METZGER, F. J.,
Ind. Eng. Chem. 27, 112-16 (1935).

6 - RUHEMANN, M.,
Separation of gases, 2nd Edition, OXFORD, Clarendon Press (1949).

7 - CADY, G. H., and CADY, H. P.,
Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 17, 760-6 (1945).

8 - GLUECKAUF, E., and KITT, G. P.,
Proc. Roy. Soc. (London) A 234, 357-65 (1956).

9 - HANDBOOK,
Of Chemistry and Physics, 39th Edition, 1957-58
Chemical Rubber Publishing Co., CLEVELAND, OHIO.

10 - DUSHMAN, S.,
Vacuum Technique, JOHN WILEY and Sons, New-York (1949).

11 - PETERS, K., and WEIL, K.,
Physik. Chem. 148 (A), 1-26 (1930) available as AEC-tr-2470 (35 pages).

12 - LADD, R. A., YOUNG, T. F.,
Paper 317 : radiochemical studies : the fission products, National Nuclear Energy Series, Div.IV vol. 9, Book 3, Mc GRAW-HILL, New-York, (1951), pp. 1833.

13 - CASE, R. B., et coll.
Detection of circulatory shunts by use of radioactive gas.

14 - KELLERSHOHN, C., et VERNEJOUL, P., de,
La radiocardiographie. Sem. Hôp. (Ann. Radiol.) 1959, vol. 2, 809.

15 - CHIDSEY, C. A., et Coll.
Fate of radioactive krypton (Kr 85) introduced intravenously in man. J. Appl. Physio., 1959, vol. 14, 63.

16 - GREENSPAN, R. H., et coll.
Isotope circulation studies in congenital heart diseases J. Amer. Med. Assoc. 1959, vol. 169,667.

17 - BRAUNWALD, E., et coll.,
Injections of radioactive krypton (Kr 85) in detection and localization of cardiac shunts. J. clin. Invest. 1959, vol. 38, 990.

18 - FRITTS, H. W., et coll.
Estimation of pulmonary arteriovenous shunt flow using intravenous injections of T - 1824 dye and Kr 85 J. Clin. Invest. 1960, vol. 39, 1841.

19 - VERNEJOUL, P., de, et coll.
Utilisation du krypton-85 pour l'étude des compartiments pulmonaires et des shunts artérioveineux de la petite circulation par radiocardiographie. Strahlentherapie Sonderbaud, 53, 1963, 105.

20 - YAMAMOTO, Y. L., et coll.
Comparative study of radioactive chlormerodin (neohydrin) tagged with mercury 197 and mercury 203 for brain scanning. Neurology, 1964, vol.14 815.

21 - OVERTON, M. C. et coll.,
A comparison of mercury 197 and mercury 203 chlormerodrin in clinical brain scanning. J. Nucl. Med. 1965, vol. 6, 28.

22 - SODEE, D. B.,
A new scanning isotope, mercury 197 a preliminary report, J. Nucl. Med. 1963, vol. 4, 335.

23 - SODEE, D. B.,
Selective neoplasm localization with mercury 197 neohydrin. "Medical radioisotope scanning", IAEA Vienne 1964, vol. 2, 147.

24 - RHOTON, A. L., et coll.
Brain scanning with chlormerodrin Hg^{197} and chlormerondrin Hg^{203}. Arch. Neurol. 1964, vol.10, 369.

25 - LOKEN, M. K., et coll.
Mercury 197 and mercury 203 chlormerondrin for evaluation of brain lesions using a rectilinear scanner and scintillation camera.
J. Nucl. Med. 1966, vol. 7, 209.

26 - BUCY, P. C., et CIRIC, I. S.,
Brain scans in diagnosis of brain tumors.
J. Amer. Med. 1965, vol. 191, 437.

27 - BLAU, M., et BENDER, M. A.,
Radiomercury (Hg 203) labelled neohydrin : new agent for brain tumor localization.
J. Nucl. Med. 1962, Vol. 3, 83.

28 - SODEE, D. B.,
The results of 350 brain scans with radioactive mercurial diurecics.
J. Nucl. Med. 1963, vol. 4, 185.

29 - GOTTSCHALK, A., et coll.
A comparison of results of brain scanning using Ga^{68} EDTA and the positron scintillation camera, with Hg^{203} neohydrin and the conventional focused collimator scanner.
Radiol. 1965, vol. 84, 502.

30 - OVERTON, M. C., et coll.
Brain scans in non neoplastic intracranial lesions.
J. Amer. Med. Assoc. 1965, vol. 191, 431.

R U B I D I U M

Elément stable $^{85}_{37}Rb$

Dans le Rubidium naturel, il existe en fait $^{85}_{37}Rb$ (72, 15%) et $^{87}_{37}Rb$ (27, 85%) .

PHYSIQUE .

Parmi les isotopes de cyclotron , certains sont exploitables en médecine .

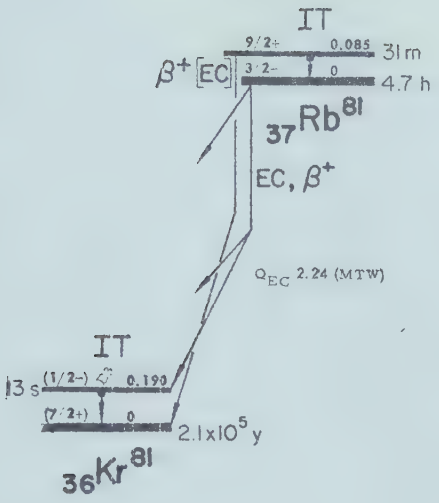
TABLEAU DES ISOTOPES DE CYCLOTRON. UTILISABLES.

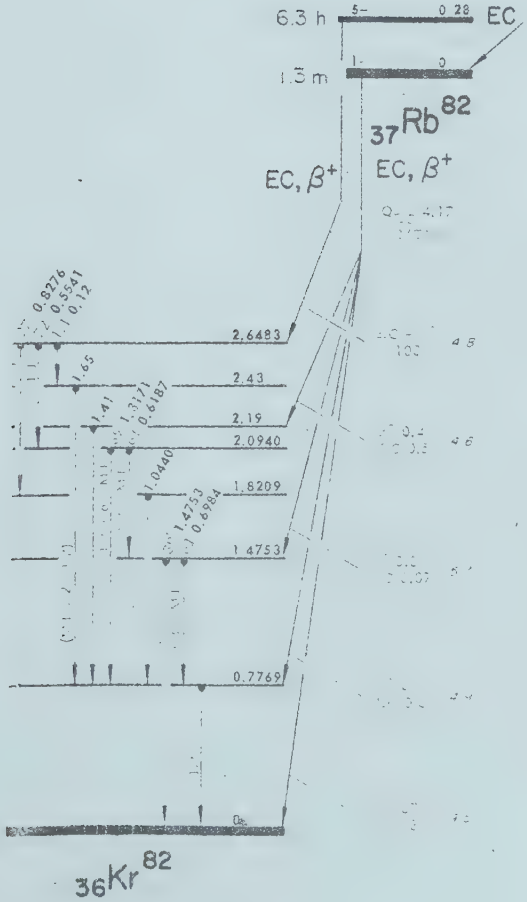
ISOTOPES	1/2 VIE	MODE DE DE-CROISSANCE	ENERGIE DES RADIATIONS (MEV)	MODE DE PRODUCTION
^{81}Rb	4,7 h.	CE β^+	β^+ : 0,99 γ : 0,95	^{79}Br (αZn) ^{79}Br (He^3n)
^{82}Rb	6,3 h.	CE β+ γ 0,188 à 1,464 (14 pics)	β^+ : 0,775	^{79}Br (α,n) ^{82}Kr (d2n)

CHIMIE .

Le métal Rubidium fond à 39°C et a son point d'ébullition à 696°C . Il se ternit à l'air et réagit vigoureusement avec l'eau .

- A l'état d'oxydation +1, il a des propriétés analogues à celles des alcalins .
- Il réagit avec CO_2, H_2 , O_2, N_2, SH_2 et les halogènes
- L'hydrure de Rubidium est facilement formé par action directe des deux constituants .
- L'oxyde de Rubidium Rb_2O est facilement produit en chauffant $Rb\ NO_3$ et l'azide de Rubidium .
- Rb OH, l'hydroxyde, est obtenu par électrolyse du chlorure Rb Cl.
- Le nitrate $Rb\ NO_3$, homologue de $K\ NO_3$, est très soluble dans l'eau .
- Les sulfures de Rubidium sont nombreux, nous avons remarqué Rb_2S, Rb_2S_2, Rb_2S_3, Rb_2S_5, Rb_2S_6 .
- Les sulfates de Rubidium sont solubles dans l'eau . Il existe $Rb_2\ SO_4$ et $Rb\ HSO_4$.
- Tous les halogénures de Rubidium sont stables et sont: RbCl, RbBr, RbI, RbF .
- On connaît le chlorate et le perchlorate .
- En réaction avec H_3PO_4, le Rubidium donne $Rb_3\ PO_4$ qui est stable .
- Les carbonates $Rb_2\ CO_3$ et $Rb\ H\ CO_3$, le dernier est produit en faisant passer CO_2 à l'état gazeux sur une solution saturée de $Rb_2\ CO_3$.
- On connaît d'autres dérivés du Rubidium : son dichromate $Rb_2\ Cr_2\ O_2$, son hexachloroplatinate $Rb_2\ Pt\ Cl_6$, son tartrate $Rb\ H\ (C_4\ H_4\ O_6)$.


IT
9/2+
0.085
31 m
β+ [EC]
3/2-
0
4.7 h
37Rb81
EC, β+
QEC 2.24 (MTW)
IT
13 s
(1/2-)
0.190
(7/2+)
0
2.1x10^5 y
36Kr81


6.3 h
5-
0.28
EC
1.3 m
1-
0
37Rb82
EC, β+
EC, β+
2.6483
2.43
2.19
2.0940
1.8209
1.4753
0.7769
0
36Kr82

LE RUBIDIUM ET LES PRECIPITATIONS .

Par la méthode de Berzelius et Smith (2) qui utilisent HF - HCl O_4 - H_2 SO_4 mélangés, on sépare le Rubidium des alcalins . Le Rubidium est aussi séparé par précipitation à l'état de chloroplatinate ou de perchlorate (1) car les autres éléments (par exemple Na-Li) sont à l'état de précipités solubles dans l'alcool à 80% pour les chloroplatinates et dans un mélange acétate d'éthyle, alcool butylique et alcool éthylique avec HCl O_4 à 2% .

Le Rubidium est séparé de nombreux éléments sauf : K^+, NH_4^+, Cs^+, V^{+4}, U^{+6}, Sb^{+3}, Bi^{3+} et Sn^{4+}, par la méthode au cobaltinitrite de sodium (3-10) .

LE RUBIDIUM ET L'ELECTROLYSE .

Avec une cathode en mercure, dans un bain au potentiel contrôlé, les métaux alcalins sont laissés en solution alors que cuivre, zinc, cadmium, cobalt, fer et nickel sont déposés sur cette cathode (11) .

LE RUBIDIUM ET LES SOLVANTS .

Les séparations des chloroplatinates et des perchlorates par des solvants organiques ont déjà été citées, le Rubidium peut être séparé aussi à partir d'une solution de Na B $(C_6 H_5)_4$ par le nitrobenzène .

LE RUBIDIUM ET LA CHROMATOGRAPHIE .

Avec une Dowex 50 et un éluant comme H Cl 0, 15 N on peut séparer Rb de Na, K et Cs (12) . D'autres comme BROOKS BANK (13) et KAYAS (14) utilisent une résine Amberlite IR 100. On peut aussi utiliser des agents chélatants comme l'EDTA pour l'élution sur résine Dowex I des complexes formés .

On peut aussi utiliser une technique chromatographique sur papier en utilisant comme solvant du phénol saturé avec HCl 2N (15) . D'autres solvants sont utilisés : alcools dans HCl 2N (16-17), alcools dans HNO_3, cétones dans HCl (18) .

SEPARATIONS .

1°- Séparation de FRIEDMANN B et coll. Rb/Br . (Br J. Radiol. 41 815-818 1968) .

Pour former le Rubidium 81 de 4, 7 h, les auteurs bombardent une cible en Na Br avec des protons de 30 Mev . Quatre réactions sont à envisager :

$$^{79}Br\ (\alpha, 2n)\ ^{81}Rb$$

$$^{79}Br\ (\alpha, n)\ ^{82}Rb$$

$$^{81}Br\ (\alpha, 2n)\ ^{84}Rb$$

$$^{81}Br\ (\alpha, n)\ ^{84}Rb$$

La proportion des isotopes dans la cible naturelle est à peu près égale (Br 79 : 50, 537% et Br 81 : 49, 463 %) . Le Rubidium 83 (83 jours) et le Rubidium 84 (33 jours) sont en faibles proportions (0, 38% pour le premier et 0, 13 % pour le second) . Le Rb 82, de durée de vie beaucoup plus courte de 6, 3 h est retrouvé à 9, 9%.

- Na Br est dissous dans 5 ml de tampon borate de sodium à pH 7 et le Rubidium est extrait par le tétraphénylborate sodique 0, 1 M dans le nitrobenzène .
- Le nitrobenzène, une fois séparé, est lavé avec Na OH 0, 1 M et H CL 0, 1 N.

- Le rubidium est extrait en retour en phase aqueuse par 5 ml de H Cl 1 N.
- La solution est lavée successivement par l'éther diisopropylique et l'éther diéthylique afin d'enlever le nitrobenzène qui a pu rester en solution .
- La solution est évaporée à sec .
- Le résidu bien calciné est remis en solution isotonique contenant 574 mg/l de Rb Cl entraîneur .
- La solution est stérilisée sur millipore .

2°- Séparation de KARRACKER . (rapportée par MEINKE) .

La cible en Br NH_4 est placée dans un creuset en porcelaine et on ajoute H Cl dilué (quelques gouttes) .

- En chauffant suffisamment, le bromure d'ammonium est évaporé .
- On lave ensuite le creuset avec HNO_3 dilué .
- On ajoute 1 mg de Rb entraîneur et quelques milligrammes de Te $(OH)_3$ Hg CO_2, Ag Cl pour enlever et entraîner les impuretés .

APPLICATIONS BIO-MEDICALES .

En hématologie, le marquage des hématies est possible avec Rb et la captation de la cellule sanguine est analogue à celle du ^{32}P . KAHN (1962) démontra que, comme pour le potassium, l'entrée du Rubidium dans la cellule se faisait en deux temps, la phase préliminaire était une adsorption des ions à la surface, la seconde, une phase de transfert .

On utilise du ^{81}Rb à l'état de Rb Cl dans un pH de 7, 1 environ ($Na\ HCO_3$) .

Le sang collecté sur héparine est centrifugé à 1500 g pendant 10 à 15 mn. Le plasma est ensuite écarté, et les globules rouges sont mis en suspension dans Na Cl isotonique .

A 37°C, avec un système de rotation douce, la solution radioactive est placée au contact . Le rendement de la fixation est de 33 % .

Pour effectuer des scannings de la rate, les hématies sont préalablement fragilisées par le Mercuri-1 Hydroxy 2 Propane (MHP) . Les auteurs ont aussi effectué un double marquage avec ^{51}Cr et ^{81}Rb qui leur a donné d'excellents résultats (19-41) .

En cardiologie, on utilise en routine ^{84}Rb Cl pour mesurer le flux sanguin coronaire (IBF) qui se trouve être , d'après SUZANNE B. et coll. , de 269 $\pm$ 61 ml/mn, ce qui représente 5, 2 % $\pm$ 1, 6 % de la captation cardiaque. (42) .

R E F E R E N C E S

1 - DUVAL, C.,
Inorganic Thermo gravimetric analysis, pp.305-309, Elsevier, Amsterdam (1953).

2 - SMITH, J. L.,
Am. J. Sci. 50 (2), 269, (1871).

3 - WILCOX, L. V.,
Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 9, 136, (1937).

4 - KOENIG, E. W.,
J. Am. Ceram. Soc. 22, 164, (1959).

5 - VAN RYSSELBERGE, P. J.,
Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 3, 3, (1931).

6 - REED, J. F., MEHLIGH, A., and PILAND, J. R.,
Soil Soc. Am. Proc. 9, 56, (1944).

7 - UHL, F. A.,
Z. Anal. Chemie 123, 222, (1942).

8 - WANDER, I. W.,
Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 14, 471, (1942).

9 - PARKS, H. Q., HOOD, S. L., HURWITZ, C., and ELLIS G.H.,
Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 15, 527, (1943).

10 - CHENERY, E. M.,
Analyst 77, 102, (1952).

11 - PARKS, T. D., JOHNSON, H. O., and LYKKEN, L.,
Anal. Chem. 20, 148, (1948).

12 - COHN, W. E., and KOHN, H. W.,
J. Am. Chem. Soc. 70, 1986, (1948).

13 - BROOKSBANK, W. A., and LEDDICOTTE, G. W.,
J. Phys. Chem. 57, 819, (1953).

14 - KAYAS, G.,
J. Chem. Phys. 47, 408, (1950).

15 - LABERRIGUE-FROLOW, J., and LEDERER, M.,
J. Phys. Radium 16, 346, (1955).

16 - LEDERER, M.,
Anal. Chim. Acta 5, 185, (1951).

17 - De CARVALHO, R. G.,
Paper, Inter. Cong. of Analytical Chemistry,
Lisbon, 1956.

18 - CARLESON, G.,
Anal. Chem. Scand. 8, 1673, (1954).

19 - BELCHER, E. H., and HUGHES JONES, N. C.,
1960, Clin. Sci. 19, 657.

20 - DACIE, J. V., and LEWIS, S. M.,
1963, Practical Haematology, 3rd edn. (Chruchill
London).

21 - FRIEDMANN, B., LEWIS, S. M., GLASS, H. I., SZUR, L.,
and WATSON, I. A.,
1968, Brit. J. Radio. 41.

22 - HUGUES-JONES, N. C., and SZUR, L.,
1957, Br. J. Haemat. 3, 320.

23 - JANDL, J. H., GREENBERG, M. S., YONEMOTO, R. H., and CASTLE, W. B.,
1956, J. Clin. Invest. 35, 842.

24 - KEMPLAY, J. R., and GLASS, H. I.,
1967, Br. J. Radiol. 40, 158.

25 - LEWIS, S. M., SZUR, L., and DACIE, J. V.,
1960, Br. J. Haemat. 6, 122.

26 - MARSH, G. W., LEWIS, S. M., and SZUR, L.,
1966, Br. J. Haemat. 12, 161.

27 - MOTULSKY, A. G., CASSERD, F., GIBLETT, E. R., BROUN, G. O., Jun., and FINCH, C. A.,
1958, New Engl. J. Med. 259, 1164.

28 - SZUR, L.,
1968, in Radioisotopes techniques in clinical research and diagnosis, Eds. H. Vetter and H. Belcher (Butter worths, in press.).

29 - WEISMAN, R., Jun., HAM, T. H., HINZ, C. F., and HARRIS, J. W.,
1955, Trans. Ass. Am. Physcns. 68, 131.

30 - CROLL, M. N., BRADY, L. W., BRODSKY, I., and STANTON, L.,
1965, Radiology, 84, 492.

31 - JACOB, H. S., and JANDL, J. H.,
1961, Clin. Res. 9, 162.

32 - KAHN, J. B., Jun.,
1962, J. Pharmac. Ther. 136, 197.

33 - KIMBER, R. J., and LANDER, H.,
1964, J. Lab. Clin. Med. 64, 922.

34 - LOVE, W. D., and BURCH, G. E.,
1953, J. Lab. Clin. Med. 41, 351.

35 - MARSH, G. W., LEWIS, S. M., and SZUR, L.,
1966, Br. J. Haemat, 12, 161.

36 - TUKHOPE, G. R., and WILSON, G. M.,
1956, Br. J. Haemat. 2, 75.

37 - WAGNER, H. N., Jun., Mc AFEE, J. G., and WINKELMAN, J. W.,
1962a, Arch. Intern. Med. 109, 673.

38 - WAGNER, H. N., Jun., RAZZAK, M. A., GAERTNER, R. A., CAINE, W. P., jun., and FEAGIN, O. T.,
1962b, Arch. Intern. Med. 110, 90.

39 - WAGNER, H. N., Jun., WEINER, I. M., Mc AFEE, J. G., and MARTINEZ, J.,
1964, Arch. Intern. Med. 113, 696.

40 - YAMAGATA, N., and IWASHIMA, K.,
1966, Nature, Lond.,211, 528.

41 - ZIPSER, A., PINTO, H. B., and FREEDBERG, A. S.,
1953, J. Appl. Physiol. 5, 317.

42 - Myocardial blood flow in man as measured by a coincidence counting system and a single bolus of ^{84}Rb Cl., SUZANNE, B., KNOEBEL, M. D., PAUL L., Mc HENRY, M. D., LEON STEIN, M. D., and AHMET SONEL, M. D., Circulation volume XXXVI. Août 1967.

ZIRCONIUM

Elément stable $^{91}_{40}Zr$

PHYSIQUE.

Les isotopes de cyclotron sont :

Isotopes	*1/2 vie*	*Mode de décroissance*	*Modes d'obtention*
^{89}Zr	79 h.	75 % CE	^{89} (p, n)
		25 % β^+ 0,910 Mev	
		γ 0,920 Mev	^{93}Nb (p,α)
^{97}Zr	17 h.	β^- 1,91 0,45	
		γ 1,35 1,62Mev	^{96}Zr (d,p)
		2,20	

Le Zirconium naturel est formé de :

Zr 90 ..... 51,46 %
Zr 91 ..... 11,23 %

Zr 92	17,11 %
Zr 94	17,40 %
Zr 96	2,80 %

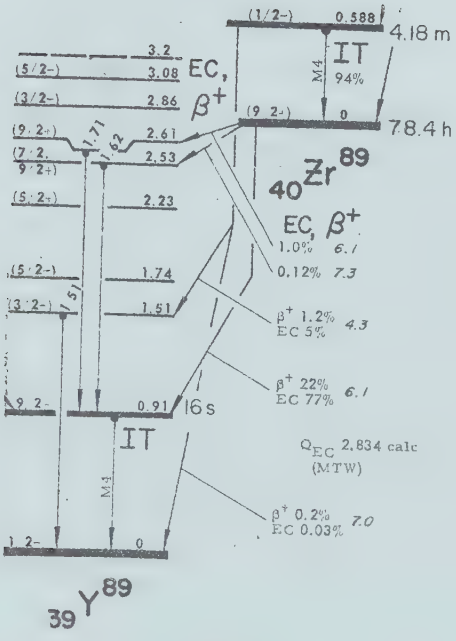
Pour former le zirconium 97 , il faudra partir d'une cible enrichie en Zr 96 . Le Zr 97 possède en outre l'inconvénient d'avoir des γ énergétiquement haut placés .

Les deux cibles qui peuvent être utilisées , Yttrium et Niobium sont à 100% .

CHIMIE .

Le zirconium est un métal difficilement fusible et il réagit à haute température vigoureusement avec carbone, oxygène et Azote . A l'état compact, le métal est seul attaqué par HF, eau regale et KNO_3 . En solution aqueuse, le zirconium forme des colloïdes et se polymérise . La valence d'oxydation importante est + 4 . Les solutions de nitrate, chlorure, bromure, iodure, perchlorate et sulfate sont solubles en milieu acide . Parmi les sels insolubles, on note $Zr\,O\,(H_2\,PO_4)_2$ qui, pourtant, ne résiste pas à HF . $Zr\,O_2$ est le produit de la calcination à l'air de tout précipité (1) . Les acides mandéliques et flavoniques sont des agents précipitants de Zr en milieu HCl 0,2 - 0,3 N (2) . Il possède de nombreux co-précipitants, tels les phosphates et l'hypophosphate de titane . De nombreux acides complexent le Zr, CONNICK en a dressé la liste (acide oxalique, malonique, etc . . .) (3) .

Les chélates sont nombreux, nous citerons : l'acétylacétone, la thenoyltrifluoroacétone (TTA) 0,5 M en milieu xylène devant une solution $Zr\,HNO_3$ 2 à 10 M (4) .


(1/2−) 0.588
4.18 m
IT
94%
M4
(9/2+) 0
78.4 h
40 Zr 89
EC, β+
1.0% 6.1
0.12% 7.3
β+ 1.2%
EC 5% 4.3
β+ 22%
EC 77% 6.1
16 s
IT
M4
Q EC 2.834 calc
(MTW)
β+ 0.2%
EC 0.03% 7.0
1/2− 0
39 Y 89
3.2
(5/2−) 3.08
(3/2−) 2.86
(9/2+) 2.61
(7/2, 9/2+) 2.53
(5/2+) 2.23
(5/2−) 1.74
(3/2−) 1.51
9/2− 0.91
EC, β+
1.71
1.62
1.51

La trifluoroacétylacétone 0,075 M (TEA) dans le benzène avec une solution HCl à 0,07 N (5) la quinalizarine (6), la 8 quinoline (7), le cupferron (8) dont les sels sont solubles dans l'éther , le chloroforme, le benzène .

L'acide butylphosphorique extrait Zr en milieu acide (9) le tributylphosphate (TBP) est aussi un bon solvant de Zr en milieu HNO_3 (10-17) .

Les résines échangeuses de cations (amberlite I R 100) laissent passer la solution aqueuse de Zr, ce qui permet de la purifier (12) .

Les complexes fluorés du zirconium sont séparés d'autres ions complexés en passant une solution HCl -HF sur ces éléments au travers d'une résine (13) .

SEPARATIONS .

1°- Séparation de MURIN-NEPEDOV-YUTLANDOV - Zr-Y (The Prod. and Sep. of Carrier free rad. Isot. Uspeckhi khimii, 24, 527 (1955) -) .

La réaction utilisée est ^{89}Y (d, 2 n) ^{89}Zr et la cible est $Y_2 O_3$.

- La cible irradiée est dissoute dans HCl , et la solution est évaporée presque à siccité, puis diluée avec de l'eau .
- Après addition de HF, YF_3 précipité est séparé .
- L'excès de HF est enlevé par évaporation avec quelques millilitres de $H_2 SO_4$ concentré .
- Après dilution, $Fe Cl_3$ est introduit dans la solution, puis est précipité sous forme de $Fe (OH)_3$ par NH_4OH.

- Le zirconium est quantitativement absorbé par le précipité de $Fe(OH)_3$.
- On dissout ce précipité dans HCl 6 N, l'entraîneur est enlevé par extraction par l'éther .

2°- Séparation de HYDE et O'KELLEY -Nb Zr . Phys. Rev. P2, 944 (1951) .

- La cible en niobium est dissoute dans un mélange de HNO_3 concentré et HF concentré .
- On ajoute 10 mg de $La(NO_3)_3$ qui est précipité en LaF_3 .
- Ce précipité entraîne avec lui Zr mais pas Nb .
- La F_3 est mis au contact de KOH concentré pour transformer le fluorure en composé hydroxylé . Ce dernier hydroxide est dissous dans $HClO_4$ 2M .
- Toute trace de niobium est enlevée par MnO_2 qui est précipité à partir d'une solution de Mn++ et $KMnO_4$.
- Le zirconium est alors extrait d'une solution de $HClO_4$ en mettant au contact cette solution avec du benzène contenant du TTA 0,2 M.
- $Al(NO_3)_3$ est ajouté à la phase aqueuse pour complexer toute trace d'ions F restants après le premier stade .
- Le complexe Zr -TTA en solution benzénique est lavé plusieurs fois par une solution $HClO_4$ 2M . La solution benzénique est diluée 10 fois, puis mise en présence d'une solution d'HCl concentré , ce qui fait repasser Zr en phase aqueuse .

APPLICATIONS MEDICALES .

Le zirconium peut être utilisé comme témoin de transit gastro-intestinal car il n'est absolument pas absorbé .

R E F E R E N C E S

1 - See E. G., F. J. WELCHER, "Organic analytical reagents" (D. VAN NOSTRAND Co., N.Y. 1947) and R. BETCHER and C. L. WILSON, "NEW methods in analytical chemistry", (REICHOLD, N. Y. (1955)).

2 - R. E. OESPER and J. J.KLINGERBERG, Anal. Chem. 21, 1509 (1949) ; R. B. HAHN and R. F. SKONIECZNY, USAEC Report AECU 2908 (1954).

3 - R. E. CONNICK and W. H. McVEY, J. Am. Chem. Soc. 71, 3182 (1949).

4 - F. L. MOORE, Anal. Chem. 28, 997 (1956).

5 - B. G. SCHULTZ and E. M. LARSEN, J. Am. Chem. Soc. 72 3610 (1950).

6 - G. BECK, Mikrochim. Acta 34, 282 (1949).

7 - E. B. SANDELL, "Colorimetric Determination of Traces of Metals" 3rd Ed. (Interscience (1959)).

8 - N. H. FURMAN, W. B. MASON, and J. S. PEKOLA, Anal. Chem. 21, 1325 (1949) ; C. C. MILLER and R. A. CHALMERS, Analyst. 78, 686 (1953).

9 - E. M. SCADEN and N. E. BALLOU, Anal. Chem. 25, 1602 (1953).

10 - D. F. PEPPARD, G. W. MASON, and J. L. MAIER, J. INC 3, 215 (1956).

11 - K. ALCOCK, et al. J. INC. 4, 100 (1957).

12 - A. J. AYRES, J. Am. Chem. Soc. 69, 28 (1947) ; U.S. Patent 2, 567, 661 (sept. 11, 1951).

13 - H. J. HETTEL and V. A. FARSEL, Anal. Chem. 27, 1311 (1955).

N I O B I U M

Elément stable $^{93}_{41}Nb$

PHYSIQUE

Les deux isotopes du Niobium utilisables en médecine, et formés au cyclotron, sont réunis dans le tableau ci-dessous .

ISOTOPES	*1/2 VIE*	*TYPE DE DECROISSANCE*	*MODE DE PREPARATION*
^{89}Nb	1,9 h.	β^+	^{90}Zr (d, 3n)
		γ faible	^{90}Zr (p, 2n)
^{90}Nb	14,6 h.	β^+	^{90}Zr (d,2n)
		γ : 1,14	^{90}Zr (p, n)
		0,140	

CHIMIE .

MISE EN SOLUTION ET PREPARATION .

On peut l'attaquer par le pyrosulfate de potassium fondu, on fait passer ensuite les solutions à l'état de complexes par le tartrate, l'oxalate, l'eau oxygénée, l'acide sulfurique concentré à 150°C .

L'acide fluorhydrique laisse Nb (V) en solution, HF peut être ensuite chassé par $HClO_4$.

La potasse, la soude et le peroxyde de sodium fondu, l'attaquent, on reprend ensuite par l'eau à ébullition .

LE NIOBIUM ET H_2 S.

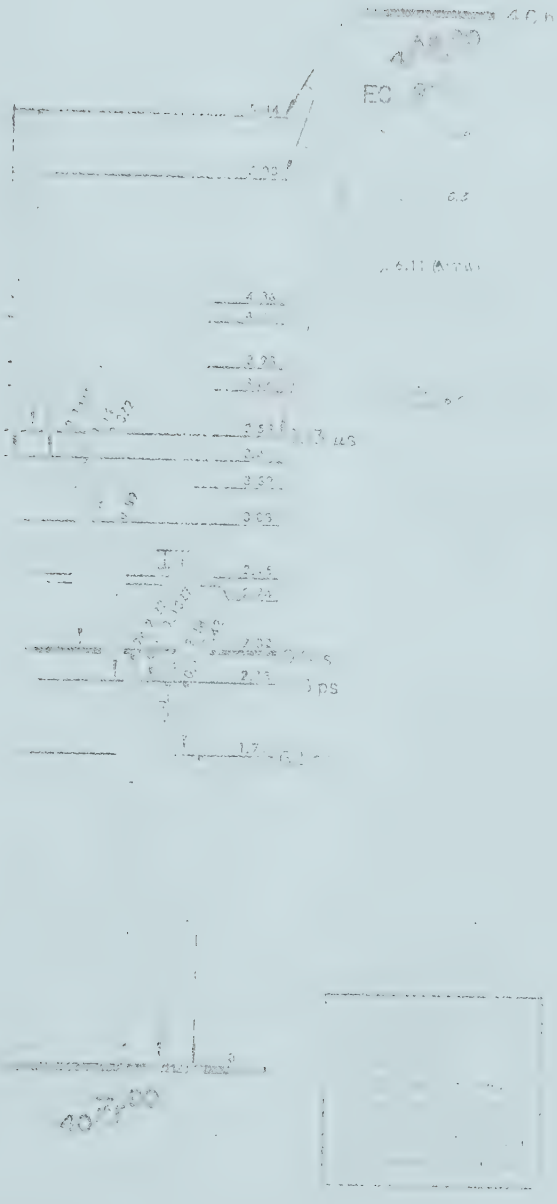
En milieu tartrique, il se forme de nombreux précipités de sulfures peu solubles alors que Nb (V) et Zr (IV) restent en solution (1) .

LES HYDROXYDES ET LE NIOBIUM .

En présence d'EDTA, en milieu ammoniacal, Nb (V) Ta (V) Ti (IV) précipitent (2) .

L'ACIDE PHENYLARSONIQUE ET LE NIOBIUM .

Nb (V) et Ta (V) précipitent en milieu acide fort avec l'acide phénylarsonique, malheureusement, Zr (IV) l'accompagne (3) .



LE NIOBIUM ET LE TANIN .

En milieu oxalique à pH 4-4, 5, le niobium précipite, mais aussi en milieu tartrique, sulfosalycylique (4) et oxalate EDTA (5).

LE CUPFERRON et LE NIOBIUM .

En milieu tartrate ou oxalate, Nb (V) et Zr (IV) précipitent, mais Nb est extractible par $CHCl_3$ (6) .

LE NIOBIUM et LA N BENZOYL N PHENYLHYDROXYLAMINE .

En milieu tartrique et en présence d'EDTA , à pH 6, Nb (V) précipite avec Zr IV mais en milieu $H_2 SO_4$ - HF Nb (V) et Zr (IV) restent en solution (7) .

LE NIOBIUM ET L'OXINE .

En milieu tartrique, à pH 6, l'oxinate de Nb est précipité (8) .

LE NIOBIUM ET LES SOLVANTS ORGANIQUES .

En milieu $H_2 SO_4$ 3M et HF 10M, Nb et ZR sont séparés, le fluorure de niobium est extrait par la diisopropylcétone (9) , le tributylphosphate (10) , la cyclohexanone (11) et la méthylisobutylcétone (12) .

LE NIOBIUM ET LA CHROMATOGRAPHIE DE PARTAGE . .

La chromatographie de partage sur colonne de cellulose (13) et sur papier (14) permet de séparer Nb-Zr.

LE NIOBIUM ET LES ECHANGEURS D'IONS .

En effectuant des élutions avec HCl ou HF, on peut séparer Nb-Zr et Nb de nombreuses impuretés .

Par les échangeurs de cations, en présence d'eau oxygénée, si on a le titane à séparer (15-16-17), on effectue une purification du niobium .

SEPARATION.

Séparation de HYDE, O'KELLY , Nb-Zr .
(Phys. Rev. 82, 944, (1941)-) .

- Par une réaction (d, 2n) sur ^{90}Zr (51, 46%) avec des deutons de 15 Mev sur une cible de Zirconium, on obtient Nb 90 .
- La cible dissoute dans un mélange HF - HNO_3 reçoit 10 mg de $La\ NO_3$.
- On ajoute KOH, et Mn^{++}, $KMnO_4$ pour former MnO_2 .
- Le niobium précipite et le zirconium est extrait par une solution de $HClO_4$ après avoir mis le surnageant en présence de TTA 0, 2M dans le benzène .
- Le précipité est redissous en présence d'acide fluorhydrique puis reprécipité en présence de KOH .
- On effectue une nouvelle extraction du zirconium .
- Le précipité final est placé en solution tartrique .

APPLICATIONS BIO-MEDICALES . (18) .

Chez l'animal, les tumeurs cancéreuses transplantées, fixent le traceur niobium . On espère pouvoir l'appliquer à l'homme dans la détection des tumeurs, dans un proche avenir .

R E F E R E N C E S

1 - A. E. O. MARZYS,
Analyst 79, 327, 1954.

2 - E. LASSNER, et M. WEISSER,
Zanal. Chem. 157, 343, 1957.

3 - H. FUCKE, et J. DAUBLANDER,
Tech. Mitt. Kruxx Forchungsber, 2, 174, 1939.

4 - G. W. C. MILNER, G. A. BARNETT et A. A. SMALES,
Analyst. 80, 380, 1955.

5 - M. J. DAS, C. VENKATESWARLU, et V. T. ATHAVALE,
Analyst 81, 239, 1956.

6 - I. F. FREED,
Talantes 10, 347, 1963.

7 - A. K. MAJUMDAR et A. K. MUKHERJEE,
Anal. Chem. Acta 19, 23, 1958.

8 - G. K. BELEKAR, et V. T. ATHALAVE,
Analyst. 82, 630, 1957.

9 - P. C. STEVENSON et M. G. MICKS,
Analyst Chem. 25, 1517, 1963.

10 - D. F. C. MORRIS, et D. SCAR GILL.
Anal. Chem. Acta 14, 57, 1956.

11 - Y. A. CHERNIKHOV, As TRAMM et K. S. PEUZNER,
Zavod. Lab. 22, 637, 1956.

12 - G. R. WATERBURY, et C. E. BRICKER,
Anal. Chem. 29, 1474, 1957.

13 - F. H. BURSTALL, et A. F. WILLIAMS,
Analyst. 77, 983, 1952.

14 - E. C. HUNT et R. A. WELLS,
Analyst. 79, 351, 1954.

15 - K. A. KRAUS, G. E. MOORE,
J. Am. Chem. Soc. 71, 3855, 1949.

16 - J. L. HAGUE, E. D. BROWN, H. A. BRIGHT,
J. Research. Nt P. Bur. Stand. 53, 261, 1954.

17 - W. R. BANDI, E. C. BUYOR, L.L. LEWIS et L.M.MELNICK,
Anal. Chem. 33, 1275, 1961.

18 - WATTEWS, C. M. E., et Coll.
Brit. J. Path. 1963, 44, p; 260.

T E C H N E T I U M

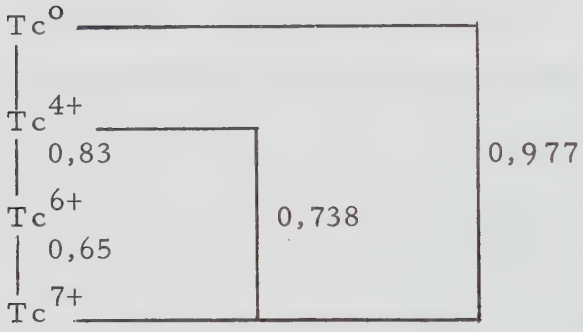
Elément stable $^{99}_{43}Tc$ du groupe VII A du tableau de Mendeleev.

PHYSIQUE . Les isotopes de Tc exploitables obtenus au Cyclotron sont les suivants :

Isotopes	*Réactions*	*Q (Mev)*	*Période*	*Proportions des Isotopes cibles dans l'élément naturel*	
Tc^{93m}	$Mo^{92}(p\ \gamma)Tc^{93m}$	3,900	45,5 mn	Mo^{92}	15,84 %
Tc^{93}	$Mo^{92}(d\ n)Tc^{93}$	1,680	2,8 h.	Mo^{94}	9,04 %
				Mo^{95}	15,72 %
				Mo^{96}	16,53 %
Tc^{94}	$Mo^{94}(d\ 2n)Tc^{94}$	-7,327	)	Nb^{93}	100 %
Tc^{94}	$Mo^{94}(p\ n)\ Tc^{94}$	-5,102	) 52,5 mn		
Tc^{95m}	$Mo^{95}(p\ n)Tc^{95m}$	-2,439	60 j.		
Tc^{95}	$Mo^{95}(d,2n)Tc^{95}$	-4,663	20 h.		
Tc^{96m}	$Nb^{93}(\alpha\ n)Tc^{96m}$	-7,257	51,5 mn		
Tc^{96}	$Mo^{96}(p\ n)\ Tc^{96}$	-3,760	4,3 j.		

CHIMIE

Diagramme d'oxydo-réduction
(d'après R. D. PEACOCK)



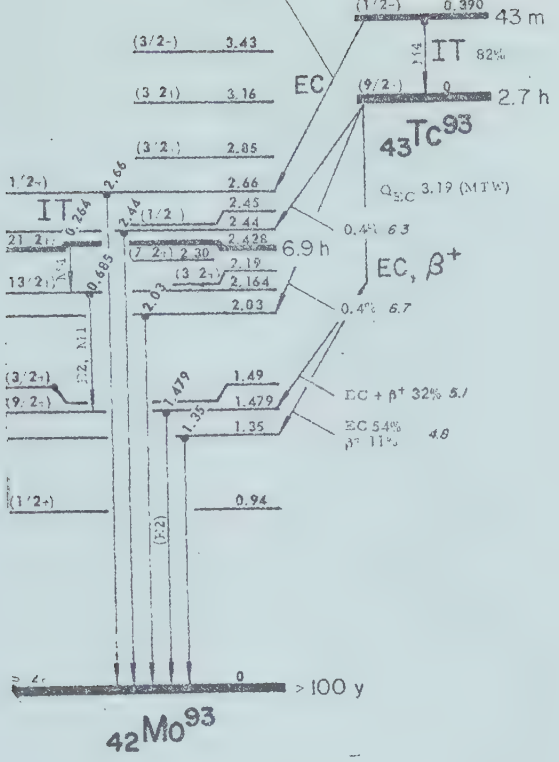
Potentiels en volts .

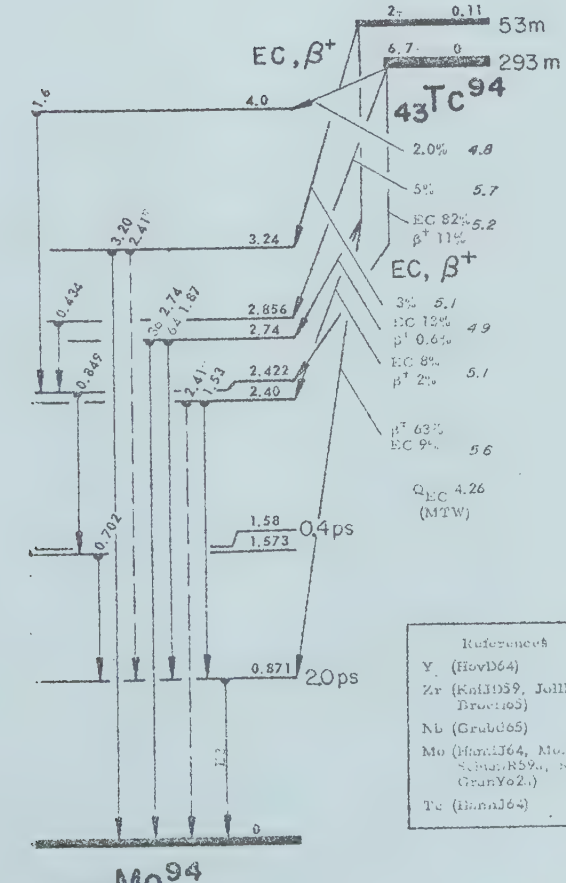
Le Technetium possède les états de valence 7-6-5-3 que nous étudierons successivement .

L'élément est facilement dissous par l'acide chlorhydrique 1 M il donne avec le Thiocyanate le complexe jaune de crouthamel (1) .

LA VALENCE 7 :

Le pertechnetate TcO^-_4 est très soluble dans l'eau, et s'évapore très facilement à l'état de Tc_2O_7 . On obtient une coprécipitation avec de nombreux ions (TI^+ Ag^+ Cs^+ $(C_6H_5)_4$ As^+ ReO^-_4 ClO_4^- BF_4) ce qui permet de le séparer de l'élément Molybdène (2, 3, 4) .





References

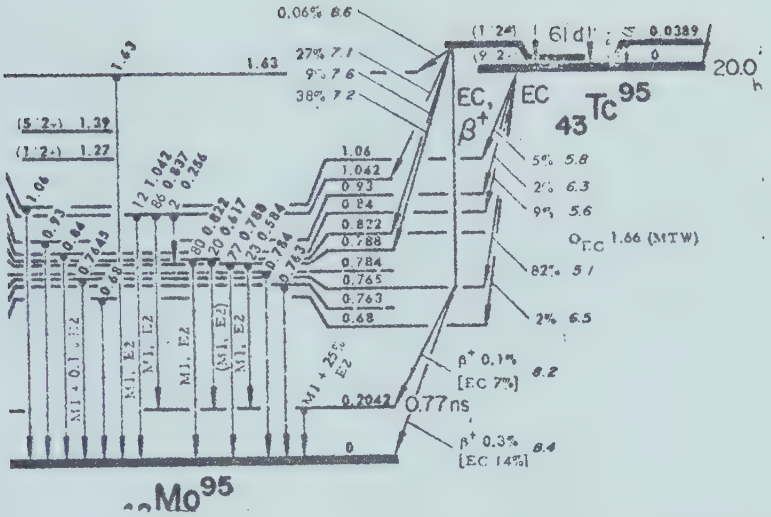
Y (HovD64)

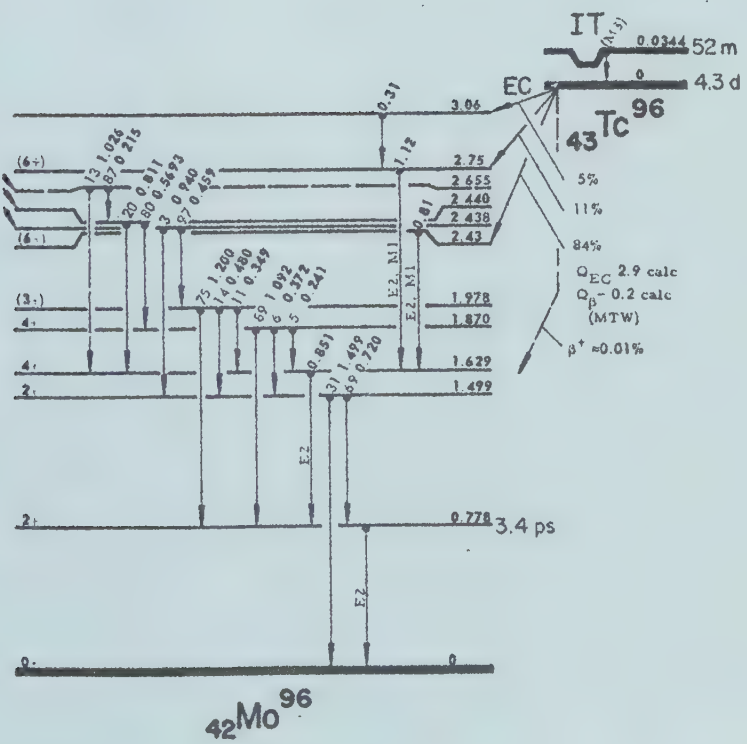
Zr (KnIJ059, JolIk62, Broc*63)

Nb (Grub065)

Mo (HannJ64, Mo*S62, Sch*R59a, N*S*63, GranYo2.)

Tc (HannJ64)


0.06% 8.6
27% 7.1
38% 7.2
EC, β+
EC
43Tc95
20.0 h
5% 5.8
2% 6.3
9% 5.6
QEC 1.66 (MTW)
82% 5.1
2% 6.5
β+ 0.1%
[EC 7%] 8.2
β+ 0.3%
[EC 14%] 8.4
0.77 ns
42Mo95


IT
0.0344 52 m
EC
4.3 d
43Tc96
5%
11%
84%
QEC 2.9 calc
Qβ- 0.2 calc
(MTW)
β+ ≈0.01%
3.4 ps
42Mo96

Sa séparation peut être aussi effectuée par un échangeur d'anion base forte, l'élution est faite par $HClO_4$.

La formation de sulfure de Technetium en solution 4N HCl est assurée par le passage d'un courant gazeux de H_2S . Il se forme $TC_2 S_7$. Le Pertechnétate peut être entraîné par coprécipitation avec Cu_2S (2 mg Cu^{++} dans 40 ml d'$HCLO_4$ précipité par H_2S) . On fait la dissolution du précipité obtenu par H_2O_2 et NH_4 OH, on fait bouillir la solution pour éliminer l'eau oxygénée et on élimine le Cu^{2+} par une résine Dowex 50 (5, 6, 7, 8).

LA VALENCE 4 :

L'oxyde de Technetium TcO_2 illustre cette valence. En milieu acide sulfurique dilué on passe de la valence 7 à la valence 4 avec des réducteurs comme l'hydrogène , l'hydroxylamine, l'acide ascorbique, le chlorure d'étain ou encore par réduction électrolytique . L'hydrolyse de $TcCl_6^{--}$, et le pertechnetate en présence de Zn et de $HClO_4$ forment la valence 4 (9, 10) .

Le Tc IV est entraîné par le $Fe(OH)_3$ (2) . On peut repasser du stade 4 au stade 7 par HNO_3 , H_2O_2 ou tout simplement en présence d'oxygène . Notons que le Tc IV absorbe en lumière ultra-violette la raie 3220 A (11) .

LES VALENCES INTERMEDIAIRES :

Les valences 6 et 5 sont difficiles à obtenir . GERLIT fait agir de l'hydrazine à froid en milieu alcalin, le stade IV est obtenu . Le Tc VI est repris par la dioxime soluble dans le chloroforme (2) . En réduisant le Tc VII en Tc IV par HCl 7 M à 100° on passe par l'intermédiaire du stade V qui donne avec le thiocyanate une couleur rouge (12) . Le Tc VII donne le Tc V en présence d'acide ascorbique et de Fer trivalent .

LA VALENCE 3 :

On l'obtient en faisant l'électrolyse de TcO^-_4 en tampon phosphate pH 7. L'état 3 est entraîné par $Fe(OH)_3$ et $Zn(OH)_3$ (13).

LES MODES DE SEPARATION :

1°- Volatilisation :

On peut séparer en milieu $HClO_4$, par volatilisation le Rhénium du Technétium (3, 14). On peut aussi séparer le Tc VII du Mo en complexant ce dernier par de l'acide phosphorique puis en effectuant la volatilisation (15, 16). En milieu acide sulfurique, en présence d'agents oxydants (Ce^{IV} ou CrO_3) suffisamment forts pour garder au Tc la valence 7, pas trop pour ne pas transformer le Ruthenium en RuO_4, on sépare Tc VII par volatilisation à condition que l'oxydant ne soit pas volatile lui aussi, c'est pourquoi on utilise le Ce IV.

2°- Extraction par les solvants organiques :

Le pertechnetate est soluble dans la pyridine en milieu alcalin (NaOH 4N) (2).

Une bonne séparation du Mo et du Tc peut se faire en milieu H_2O_2 par formation du sel de pertechnetate de tetraphenyl-arsonium (17).

$$\left[(C_6H_5)_4As^+\right]\ aq + TcO^-_4 \rightleftharpoons \left[(C_6H_5)_4AsTcO_4\right]_{org} \quad K:3.10^6$$

Le sel est soluble dans le chloroforme et en milieu $HClO_4$ 0, 2 N, on retrouve le pertechnetate en solution aqueuse.

D'autres solvants organiques tel l'Hexane sont des solvants de TcO^-_4 (8, 10, 18) .

Le TcV avec le thiocyanate donne un complexe rouge soluble dans l'alcool, l'éther, le 1, 2 dichloroéthane (1, 2, 12) .

3°- Extraction par chromatographie :

Le pertechnétate est très attiré par les échangeurs d'anions bases, et l'élution peut se faire par un perchlorate ou un salicylate (8, 19, 20, 21) . Absolument pas absorbé par les résines échangeuses de cations , il se retrouve donc très vite dans l'éluat . HOLL et JOHNS séparent Mo et Tc par une résine Amberlite IRA 400 et utilisent comme éluant le NH_4SCN O, 5 M (23), ATTEBERRG et BOYD séparent TcO_4^- et ReO_4 par Dowex 2 et pH 8, 3 avec comme éluant NH_4SCN (22) . La séparation Mo Tc peut se faire avec une résine échangeuse d' anion et élution par hydroxyde, oxalate, HCl (23, 24, 25) . Sur une Dowex 1, le Tc avec HNO_3 4 M se transforme en Tc, et pour éluer le Mo IV on utilise HCl 4 M (21) . La séparation Mo-Tc peut se faire par chromatographie sur papier mais aussi par électrophorèse .

4°- Electrochimie :

FLAGG et BLEIDNEN dans un bain H_2SO_4 de pH -2, 36, font déposer le technetium sur une électrode en platine (26) . BOYD dans un bain H_2SO_4 2N en présence d'ion Fluor (10^{-3}M))à pH 5, 5 fait déposer le Tc métallique sur une électrode en cuivre (7) .

Préparation de la cible :

Des oxydes de molybdène enrichis sont utilisés comme cible . Pour former le Tc^{96} par exemple on prendra un oxyde ayant la composition suivante :

Mo^{92}	0,5 %
Mo^{94}	0,5 %
Mo^{95}	3,2 %
Mo^{96}	89,2 %
Mo^{97}	3,3 %
Mo^{98}	2,7 %
Mo^{100}	0,5 %

Cette cible enrichie peut être obtenue auprès de "Isotopes Division, Oak Ridge National Laboratory , Oak Ridge, Tennessee" . L'oxyde de Mo mélangé à une solution diluée de résine glycérophtalique dans l'éthylacétate est monté sur une plaque en aluminium et chauffé à 150° . La plaque est recouverte d'une très fine pellicule de Tantale (15 µ), et fixée ensuite à la tête du système à refroidissement par eau froide .

LES SEPARATIONS

1°- Séparation de E. JACOBI (Helv. Chim. Acta 31 2118-1948) .

Ce procédé qui est l'adaptation de l'article de PERRIER et SEGRE (37) ne donne que des coefficients d'extraction modestes mais elle possède l'avantage de la rapidité (40 mn) et donne un rendement de 70% . Le Mo est précipité par la 8 hydroxyquinoléine et le Tc contenu dans le filtrat est coprécipité par le sulfure de Cu .

Manipulations :

- En milieu neutre ajouter de la 8 hydroquinoléine
- Filtrer
- Reprendre le filtrat par HCl 0,6 M qsp 50 ml
- Ajouter 2 mg de Cu^{++} , chauffer et faire passer H_2S pendant 15 minutes .

2°- Séparation de BOYD, LARSON, MOTTA (JACS 82-809 1960) .

Cette séparation est apparemment la meilleure, mais non la plus rapide pour récupérer le Tc d'une cible de Mo. Elle utilise le moyen de la chromatographie par échange d'anions .

Manipulations :

- La cible est dissoute dans H_2SO_4 concentré sous reflux
- Neutralisation par NaOH
- La solution est traitée par H_2O_2 pour porter le Tc à la valence 7
- La solution alcaline est passée sur colonne Dowex -1 (21x50mm) qui retient complètement Tc VII et un peu de Mo .
- Elimination du Mo par une élution avec $K_2C_2O_4$ 1 M
- Rincer la colonne à l'eau distillée
- Le Tc est élué par HCl O_4 1 N
- Coprécipitation du Tc avec Cu S
- Le sulfite est dissous par Na HO_2
- Passer la solution sur Dowex 50 pour éliminer le Cu^{++}
- Le technetium ainsi obtenu est déposé en cuve d'électrolyse sur électrode de platine .
- Le dépôt est redissous dans HO_2Na puis évaporé jusqu'à siccité .

3°- Séparation de TRIBALAT-BEYDON (Ann. Chim. Acta 8 22 1953) .

Ce procédé est fondé sur l'extraction du pertechnétate dans le chloroforme en présence de l'ion Tétraphényl-Arsonium (TPA°) . Cette manipulation est courte et permet de bonnes séparations .

Manipulations :

- Dissoudre 10 grammes de MoO_3 dans 20 ml d'eau + 0,1 g de $Na_2S_2O_8$ et une faible quantité de NaOH 10 N (quelques gouttes) .
- Ajouter le pH à 10-11 par addition de $NaH\ CO_3$
- Ajouter une solution de TPA à 5 10^{-5}M
- Reprendre par 50 ml de $CHCl_3$ pendant 5 minutes
- Le coefficient d'extraction est de l'ordre de 15
- La solution est filtrée sur papier filtre puis séchée avec Na_2SO_4
- Elle est ensuite lavée par 30ml de NaOH dilué (pH 10-11) .
- La solution est refiltrée .
- Le Tc est récupéré par de l'eau laissée au contact de la solution organique .

4°- Séparation de HUFFMAN, OSWALT, WILLIAMS (J. Inorg. Nucl. Chem. 349;1956).

Ce procédé très simple et rapide utilise une séparation Tc-Mo par résine échangeuse d'anions avec HCl et HNO_3 comme éluants . Le seul inconvénient est la modeste récupération du Tc de la solution nitrique .

Manipulations :

- Dissoudre la cible dans de l'acide chlorhydrique 1 M.
- Passer la solution sur Dowex 1 (250-500 mesh forme Cl^-) de 3 mm de diamètre et de 21 mm de hauteur .
- L'élution est continuée avec HCl 1 M avec un débit de 1 ml par 15 minutes , le Tc reste sur la colonne .
- Le Tc est élué par HNO_3 4M .
- La solution de Tc est évaporée jusqu'à siccité .

5°- Séparation de ADAMS et ANDERS (non publiée) .

En milieu très fortement basique, le Mo est faiblement retenu par la résine, alors que le Tc reste dans la colonne .

- Faire une solution basique de Tc et Mo oxydés
- Passer la solution sur Dowex 1 x8 (200-400 mesh forme OH^-)
- Le Mo est élué par 25 à 30 fois le volume de la colonne en NaOH 3M
- Le Tc est arraché ensuite de la colonne par 15 volumes de $HClO_4$ 1 M ou $NH_4 ClO_4$.

6°- Séparation de SHIOKAWA, YAGI, SASAKI, HISSHINUMA (dérivée de 3 et 4)

- La cible (300 à 500 mg) est reprise par 5 ml de $NH_4OH + H_2O_2$, afin de maintenir le Tc à sa valence 7 .
- La solution est évaporée à sec .
- Le résidu est dissous dans 5 ml de HCl 1 M, et chauffé 1 à 2 minutes .
- Après refroidissement la solution est passée sur Dowex 1 x8 .
- Le Mo est peu absorbé si on a soin de prendre une colonne de faible longueur (2cm), diamètre 0,5 cm.
- Après avoir lavé avec de l'eau on élue le Mo résiduel par 40ml de NaOH IM .
- Après un rinçage à l'eau, TcO^-_4 est élué par 40 ml de HNO_3 4M .
- Rendement 90 %
- Une purification peut être effectuée :
  . la solution nitrique est évaporée en présence de H_2O_2 .
  . le résidu est dissous dans 5ml de $NH_4OH + H_2O_2$ puis évaporé .
  . le résidu est remis en solution dans 10 ml de H_2SO_4 0,1 N avec quelques gouttes de Na F 0,01 M .
  . Le Tc est déposé par électrochimie sur électrode de Nickel .

LA REGENERATION DE LA CIBLE

- La solution de Mo en général en milieu HCl est évaporée à sec .
- On ajoute quelques millilitres de $NH_4 OH + H_2O_2$.
- On évapore à sec (120° 1 M) .
- Taux de récupération : 75 % .

APPLICATIONS MEDICALES :

Aucun traceur biologique actuel n'atteint la versalité du Tc dont une dizaine de composés permettent la détection externe de plus de 15 organes, systèmes cavitaires et localisations tumorales .

Pour la thyroïde il se présente comme un halogène (27, 31, 32) . Il se localise de façon très importante dans le gros intestin et les glandes salivaires (36).

La barrière hémoencéphalique normale lui étant peu perméable, le Tc visualise les plages cérébrales limitées par des structures vasculaires . Les processus néoplasiques infectieux et vasculaires perméabilisent la barrière hémo-encéphalique et étendent la distribution de l'anion aux foyers cérébraux pathologiques (29, 31, 32, 33, 34) .

Le Tc VII sous forme colloïdale de Tc_2S_7 sert à visualiser le foie, la rate et la moelle osseuse (29, 32).

La sérum albumine marquée au Technetium constitue un très bon traceur intravasculaire (scintigramme cardio-vasculaire, phlébographie, artériographie, placentographie) (28, 35) .

Les macroagrégats d'albumine technetiée permettent l'étude de la perfusion du lit capillaire pulmonaire.

Les globules rouges marqués au Tc permettent de multiples applications en hématologie .

BIBLIOGRAPHIE Du Technetium

---

1 - CROUTHAMEL, E. C., Anal. Chem., 29, 1756 (1957).

2 - BERLIT, J. B., Proc. Internat. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1955, Vol. 7, p. 145 (United Nations, New-York, New-York, 1956).

3 - GLENDENIN, L. E., in Radiochemical Studies : the Fission Products, National Nuclear Energy Series, Div. XV-9, Paper 259, p. 1545 (Coryell, C.D., and Sugarman, N., Ed., Mc Graw-hill Book Co., Inc., New-York, New-York, 2086 pp., 1951.

4 - PARKER, G. W., and MARTIN, W. J., U.S. Atomic Energy Commission Document ORNL-870 (1950).

5 - PERRIER, C., and SEGRE, E., J. Chem. Phys. 7, 155 (1939).

6 - JACOBI, E., Helv. Chim. Acta, 31 2118 (1948).

7 - BOYD, G. E., LARSON, Q. V., and MOTTA, E. E., J. Am. Chem. Soc. 82, 809 (1960).

8 - MORGAN, F., and SIZELAND, M. L., United Kingdom Atomic Energy Authority Report AERE C/M 96 (1950)

9 - NELSON, C. M., BOYD, G. E., and SMITH, W.T., Jr , J. Am. Chem. Soc., 76, 348 (1954).

10 - De CARVALHO, R. A. G., Proc. Second. U.N. International Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy Geneva, 1958, Paper 1810.

11 - BUSEY, R. H., U. S. Atomic Energy Commission, Document ORNL-2782 (1959).

12 - ALPEROVITCH, E., Contribution to the problem of Naturally Occuring Technetium (Doctoral Dissertation, Columbia University, New-York, January 1954.

13 - THOMASON, P. F., U. S. Atomic Energy Commission, Document ORNL-2453 (1958).

14 - PARKER, G. W., REED, J., and RUCH, J. W., U.S. Atomic Energy Commission Document AECD-2043 (1948).

15 - MIHELICH, J. W., GOLDHABER, M., and WILSON, E., Phys. Rev. 82, 972 (1951).

16 - BAINBRIDGE, K.T., GOLDHABER, M., and WILSON, E., Phys. Rev., 90, 430 (1953).

17 - TRIBALAT, S., and BEYDON, J., Anal. Chim. Acta, 8, 22 .

18 - JOHNS, D. H., Tracer Studies on Technetium Separations (Doctoral Dissertation, University of Wisconsin, Madison, Wisconsin, 1954).

19 - BOYD, G.E., LARSON, Q.V., and MOTTA, E.E., U.S. Atomic Energy Commission Document AECD-2151 (1948).

20 - KRAUS, K.A., and NELSON, F., Proceedings of the First International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1955, vol. 7, p. 113 (United Nations, New-York, New-York, 1956).

21 - HUFFMAN, E. H., OSWALT, R. L., and WILLIAMS, L.A., J. Inorg. Nucl. Chem., 3, 49, (1956).

22 - ATTEBERRY, R. W., and BOYD, G. E., J. Am. Chem.Soc. 72, 4805 (1950).

23 - HALL, N.F., and JOHNS, D. H., J. Am. Chem. Soc. 75, 5787 (1953).

24 - BOYD, G.E., and LARSON, Q. V., J. Phys. Chem., 60, 707, (1956).

25 - KRAUS, K.A., NELSON, G.F., and MOORE, G.E., J. Am. Chem. Soc., 77, 3972 (1955).

26 - FLAGG, J.F., and BLEIDNER, W.E., J. Chem. Phys., 13 269, (1945).

27 - ANDROS, G., HARPER, P.V., LATHROP, K.A., Mc CARDLE, R.J., Pertechnetate-99m localization in man with applications to tyroïd scanning and the study o tyroïd Physiology. J. Clin. Endocrinol. Metabol. 1965, 25 : 1067-1076.

28 - BECQUEVORT, P.A., An improved radioactive yield in the preparation of Technetium (^{99m}Tc) labelled serumalbumin. En preparation.

29 - BECQUEVORT, P. A., MERCHIE, G., MOUCHETTE, R. A., comparison of two radio-isotopic techniques in brain diseases gamma-encephalography with HISA and cerebral scanning with ^{99m}Tc pertechnetate. Proceedings of the International Nuclear Medicine Symposium held in London, septembre 1967, William Heineman Medical Book Ltd. London, 1968.

30 - BECQUEVORT, P.A., MERCHIE, G., et MOUCHETTE, R., Communication faite à la société Belge de Médecine Interne, 1967, 18 février.

31 - HARPER, P.V., LATHROP, K.A., ANDROS, G., Mc GARDLE, R. GOODMAN, A., COVELL, J., Tc^{99m} as a clinical tracer material 6th international Symposium of Bad Gastein, Austria, 1964. Strahlentherapie, (suppt.), 1965, 60 : 136-145.

32 - HARPER, P.V., LATHROP, K.A., Mc CARDLE, P.S., ANDROS G., The use of ^{99} Tc as a clinical scanning agent for thyroïd, liver and brain. Medical Radioisotopes Scanning, 1964, II, AIEA, Vienne, 33-45.

33 - MATTHEWS, C.M.E., MALLARD, J.R., Distribution of ^{99m} Tc and Tumor. Brain concentration in rats. J. Nucl. Med. 1965, 6 : 404-408.

34 - Mc AFEE, J.G., FUEGER, C.F., STERN, H.S., WAGNER, H. N.Jr, MIGITA, T. Tc ^{99m} pertechnetate for brain scanning. J. Nucl. Med. 1964, 5, : 811-827.

35 - Mc AFEE, J.G., STERN, H.S., FUEGER, G.F., BAGGISCH, M.S., HOLZMAN, J.B., ZOLLE, I. ^{99m} Tc labeled serumalbumin for scintillation scanning of the placenta (preliminary note). J. Nucl. Med. 1964, 5, : 936-946.

36 - NELP, W.B., BEASLEY, T.M., PALMER, H.E., BEATTLE, J.W., TUELL, S.M. Long Term distribution and Excretion of ^{95m} Tc in humans. Abst. J. Nucl. Med. 1965, 6 : 340.

37 - SEABORG, G.T., SEGRE, E. Phys. Rev. 1939, 55, : 808.

I O D E

Elément stable $^{127}_{53}$ I.

PHYSIQUE .

TABLEAU DES ISOTOPES DE L'IODE OBTENUS AU CYCLOTRON

ISOTOPES	*1/2 VIE*	*TYPE DE DECROISSANCE*	*METHODE DE PREPARATION*
I^{121}	2 h.	β^+	Sb^{121} (α, 4n)
I^{122}	4 mn	β^+	Sb^{121} (α, 3n)
			Te^{122} (p, n)
I^{123}	13 h.	EC	Sb^{121} (α, 2n)
I^{124}	4 j.	EC 70 %	Sb^{121} (α, n)
		β^+ 30 %	Sb^{123} (α, 3n)
			Te^{124} (p, n)
I^{125}	60 j.	EC	Sb^{123} (β, 2n)
			Te^{124} (d, n)
I^{126}	13 j.	EC 55 %	Sb^{123} (α, n)
		β^- 44 %	Te^{125} (d, n)
		β^+ 1 %	Te^{126} (p, n)
			I^{127} (n, 2n)
			et autres
I^{127}	stable (abondance 100 %)		Naturel
I^{128}	25 mn	EC 6 %	I^{127} (n, γ)
		β^- 94 %	Te^{128} (d, 2n)
			Te^{128} (p, n)

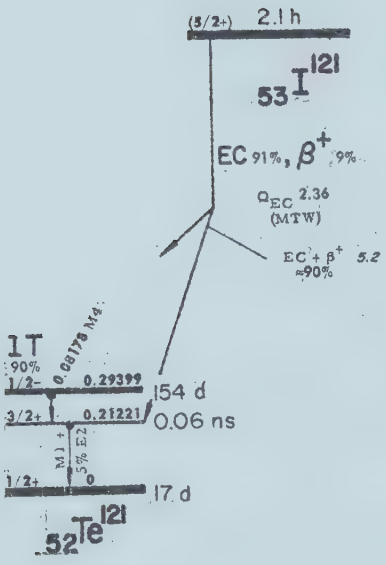
CHIMIE .

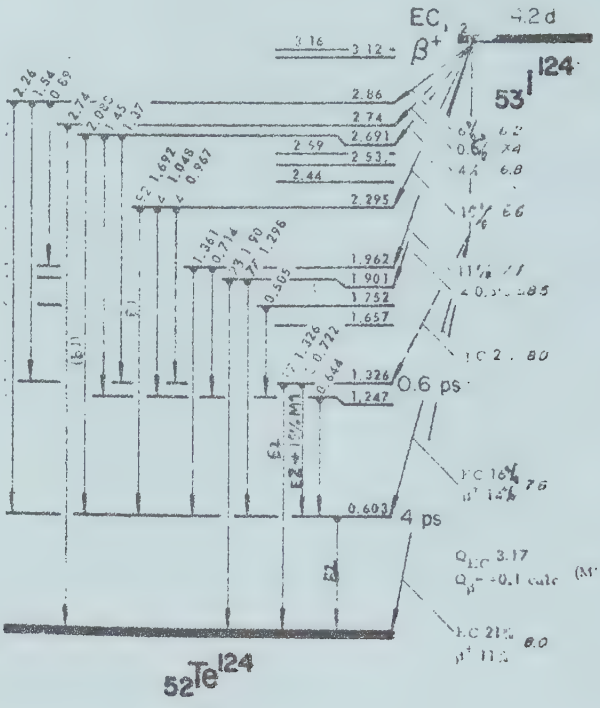
L'Iode 131 (de demi-vie : 8,05 jours), utilisé classiquement dans l'investigation thyroïdienne est en fait un isotope thérapeutique . La dose d'irradiation de cet isotope dans la thyroïde, est de 1,520 Rads par µCi administré . Son énergie γ , de 364 Kev, ne permet pas le meilleur rendement au scanning . L'Iode 125, de durée de vie 57 jours, délivre 1.120 Rads par µCi à l'organe, sa faible énergie de 27 Kev, ne permet pas non plus une bonne image au scanner . Parmi les isotopes de l'iode à vie courte, se présentent l'Iode 123 et l'Iode 132 . L'Iode 132, d'énergie 670 et 780 Kev, de demi-vie 2,3 heures, ne paraît pas être l'isotope optimal pour l'examen thyroïdien qui s'étale sur 48 H.

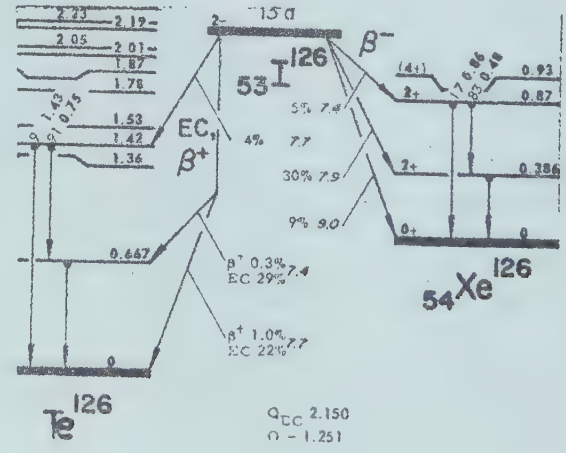
L'Iode 123 , quant à lui, de période 13 H,avec une raie γ de 160 Kev, semble rassembler la plupart des critères exigés . Sa dose d'irradiation, quand il est pur, est de 0.016 Rads/ µCI. Impur, il délivre 0,042 Rads/µCi (présence d'isotopes d'iode 124, 125, 126). Son énergie , située entre 100 et 200 Kev, assure un rendement maximal au scanner .

LA CIBLE .

La cible est constituée d'antimoine . L'antimoine naturel est formé de 57,25 % de Sb 121 et de 42,75 % de Sb 123 . Pour fabriquer I 123, avec des particules α , il est nécessaire d'avoir Sb 121 seul . La cible enrichie coûte cher, environ 650 F.


(5/2+) 2.1 h
53 I 121
EC 91%, β+ 9%
QEC 2.36
(MTW)
EC + β+ 5.2
≈90%
1T
90%
1/2-
0.08173 M4
0.29399
154 d
3/2+
0.21221
0.06 ns
M1 + 5% E2
1/2+
0
17 d
52 Te 121


EC, β+
4.2 d
53 I 124
3.16
3.12 +
2.86
2.74
2.691
2.49
2.53 -
2.44
2.295
1.962
1.901
1.752
1.657
1.326
1.247
0.603
0.6 ps
4 ps
EC 2.80
EC 16%
EC 21%
Q_EC 3.17
52 Te 124


15 d
53 I 126
β−
EC, β+
2.23
2.19 -
2.05
2.01 -
1.87
1.78
1.53
1.42
1.36
0.667
0.93
0.87
0.386
0
54 Xe 126
Te 126
Q_EC 2.150
Q − 1.251

LES REACTIONS SUR L'ANTIMOINE .

$^{121}Sb\ (\alpha, 2n)\ ^{123}I$

-Réactions parasites : $^{121}Sb\ (\alpha, n)^{124}I$ (1/2 vie : 4 j.)

- Eléments parasites : $^{123}Sb\ (\alpha, 2n)^{125}I$ (1/2 vie: 57 j.)
$^{123}Sb\ (\alpha, n)\ ^{126}I$ (1/2 vie :13 j.)

Même en équilibrant le faisceau de particules α à l'énergie de 25 Mev, après l'irradiation, on trouve 0,8% de I^{124}, 1,3% de I^{125}, 0,16% de I^{126}. Etant donné que ces éléments parasites ont des périodes plus longues que l'élément recherché, au fur et à mesure que le temps passe, la proportion des parasites longue-vie augmente dans l'échantillon, ainsi 52H après l'irradiation, on retrouve 9% de I^{124}, 20,8% de I^{125} et I^{126}. Pour éviter cette contamination gênante qui aliène les qualités de l'élément 123, on peut utiliser une cible enrichie en Sb^{121}, seule ^{124}I peut alors contaminer . Mais si on utilise une réaction $^{121}Sb\ (He^3\ n)\ ^{123}I$, la formation de I^{124} devient impossible .

Pour obtenir le meilleur rendement en isotope I^{123}, il faudra donc coupler l'utilisation d'une cible enrichie en Sb 121 et le bombardement par des particules d'Hélium 3. L'I^{123} peut être utilisé chez la femme enceinte et chez l'enfant sans danger, l'irradiation de la thyroïde du fœtus est de 0,034 Rads/ µCi alors que l'I^{131}, dans les mêmes conditions, délivre 0,830 Rads par µCi .

1°- Séparation de MEINKE W. W. ^{123}I . Cible antimoine . (report AECD 2738 pp. 162, Aug. 1949) .

Cette technique donne un rendement de 80% . elle dure 40 mn .

- On ajoute à la cible d'antimoine (environ 500mg) 10mg de $I^{\ominus}$ qui servira d'entraîneur, 10 à 15 ml d'acide tartrique saturé, puis 10 à 15 ml de HNO_3 froid .
- On effectue la distillation de I_2 que l'on recueille dans Na OH, N .
- On acidifie avec H_2SO_4 jusqu'à ce que l'iode devienne de couleur brune et on oxyde avec HNO_2 (Na NO_2 en solution acide) . On fait l'extraction avec CCl_4 en volume égal .
- On lave l'extractat organique par une solution de Na OH qui recueille l'iodure libre .
- On effectue le cycle CCl_4 , Na OH 3 fois .
- Cette solution alcaline est acidifiée par H_2SO_4 et réduite ensuite par du SO_2 gazeux .
- On fait passer un courant d'air pour enlever le SO_2 restant .
- On ajoute un excès de Ag^+ et quelques gouttes de HNO_3 concentré .
- On chauffe au bain-marie et on filtre .
- On recueille le précipité de Ag I .
- Si on veut une solution de l'isotope, on s'abstiendra d'effectuer les trois derniers temps .
- Ainsi, l'iode volatile a été séparé de l'antimoine , élément cible pas aussi volatile .

2°- Séparation de MEINKE W. W. I. /Cible Tellure .

La réaction utilisée est ^{124}Te (p, n) ^{124}I et Te^{126} (p, n) I^{126}. Cet isotope de l'iode I^{124} n'est pas vraiment de très courte vie . Sa décroissance par capture électronique β^+ (1, 53 et 2, 13 Mev) et γ (0, 60 et 1, 72 Mev) n'en fait pas un élément aussi intéressant que son homologue 123 .

L'iode ^{126}, quant à lui, a une période de 13 jours avec EC 55%, β^- 44% (0, 87, 1, 25 Mev) , β^+ 1% (1, 11 Mev) et γ (0, 65 et 0, 39 Mev) est un isotope à proscrire car plus nocif pour la thyroïde que l'homologue I^{131} .

La proportion de Tellure 124 dans l'élément naturel est de 4, 61, ce qui conduit à utiliser une cible enrichie . Le temps de séparation est ici beaucoup plus long : 3 heures . Le rendement est de 60% .

- Le métal est oxydé par HNO_3 concentré en $Te\ O_2$ qui donne une masse en fusion avec Na OH. Cette masse est dissoute dans l'eau .
- 10 mg de $I^{\ominus}$ et 20 mg de $Br^{\ominus}$ sont ajoutés en tant qu'entraîneur à la solution . $Ag\ NO_3$ est ajouté doucement, goutte à goutte, pour précipiter Ag I et Ag Br tout en évitant la précipitation de Ag_2O .
- On recueille le précipité par centrifugation de la solution que l'on traite par 1 mg de $K_2\ Cr_2\ O_7$ et 15 ml de $H_2\ SO_4$. Le mélange est laissé 30 mn à 95°C.
- Un courant d'air est passé dans la solution pendant 15 mn, puis la solution est refroidie et traitée avec du $Na_2\ SO_3$ concentré . La solution de $Na_2\ SO_3$ sera ajoutée doucement jusqu'à ce qu'une faible odeur de SO_2 se dégage .
- Ag I est de nouveau précipité en ajoutant $Ag\ NO_3$.

3°- Séparation de OVERSTREET et JACOBSON . Te - I . (NNESn, vol. 9, Book 3, pp . 1638) .

Le métal tellure est fondu sur une cible en cuivre et bombardé par des neutrons . La réaction à effectuer surtout est ^{128}Te (d, 2n) ^{128}I . L'élément cible est à 31, 79% dans l'élément naturel, l'iode 128 quant à lui, a une période de 25mn, une décroissance β^- (2, 12, 1, 67 Mev) pour 94%, une capture électronique pour 6% et un γ de 0, 45 Mev. Par la réaction ^{125}Te (d,n) il se forme de l'iode 126 (13 jours) , par ^{130}Te (d, 2n) de l'iode 130 (12, 5 hr) et ^{130}Te (d,n) de l'I 131 (8, 05 jours).

La proportion de Te 125 dans l'élément cible est faible car de l'ordre de 7%, si bien que la proportion de I^{126} est négligeable . Par contre, la proportion de Te 130 dans la cible est de 34, 48 % la contamination des éléments dérivés I^{130} et I^{131} est importante .

Il faudra donc utiliser une cible enrichie .

- Le tellure est dissous dans HNO_3 6N et la solution est distillée .
- Le distillat ne contient que l'élément iode, celui-ci est repris par CCl_4 que l'on lave 3 fois à l'eau distillée .
- Du chlore gazeux est ajouté à CCl_4, ce qui produit une coloration jaune .
- On laisse la solution reposer à la lumière .
- On extrait ensuite du CCl_4, l'iode, avec une certaine quantité de $Na_2 SO_3$ et $Na_2 S_2 O_3$.
- Cette technique a l'avantage de donner un iode sans entraîneur .

4°- Séparation de HUPF H. B., ELDRIDGE J. S. et BEAVER J. E. (Oak Ridge) Te - I (Int. Jour. of Applied Rad. and Isot. 1968, vol. 19, pp. 345-351 .

Les auteurs utilisent une cible de 250 mg enrichie en Te 123 (79,2 % Te^{123}, 5,1 % Te^{124}, 4,9% Te^{126}) placée dans la cavité semi-circulaire d'une capsule en aluminium dont les parois font 0,010 inch d'épaisseur . La cible mesure 0,200 inch de diamètre et 3,75 inch de hauteur . La poudre est tassée dans sa cavité et la capsule placée dans une enceinte en aluminium assurant le refroidissement .

L'énergie des particules est de 15,5 Mev .

- La cible est dissoute dans 100ml de $H_2 SO_4$ 7M, chauffée légèrement pour fondre , l'aluminium, la poudre solubilisée reçoit 15 ml de $H_2 O_2$ à 30% apporté par petites quantités .
- Le métal Te sous l'action conjointe de l'acide, de la chaleur et de $H_2 O_2$ se dissout et l'iodure est transformé en Iode .
- 100 ml d'eau distillée sont ajoutés .
- L'iode est distillé et recueilli sur Na OH 1 M.
- Après avoir distillé 50ml du mélange, on rajoute 50 ml d'eau et on effectue une seconde distillation .
- La première distillation apporte environ 80% de la quantité totale produite , la seconde, 6% .

La solution sulfurique contenant de l'acide tellurique (Te IV et Te VI) est amenée à la normalité IN par addition de carbonate d'ammonium .

Après avoir ajouté 5g de Na Br, la solution est portée à ébullition et Te VI se transforme en Te IV . On ajoute ensuite 3 grammes de sulfite de sodium pour précipiter le tellurium . 95% de la cible primitive est ainsi retrouvé dans le précipité, séché à 110°C il pourra être recyclé .

APPLICATIONS MEDICALES.

Un test thyroïdien comprend :

- La prise orale d'une dose d'iode radioactif .
- La courbe de captation de cet iode pendant 48 H.
- La mesure de la protéine attachée à l'iode dans le sérum .
- Une cartographie .

L'iode 123, grâce à ses qualités intrinsèques permet d'obtenir d'aussi bons résultats, sinon meilleurs, en exposant le corps du patient à une irradiation minimale (11) .

L'iode 124 peut être utilisé pour la localisation et comme thérapeutique des métastases thyroïdiennes.

MATTHEWS (13) utilisa l'iode 123 découvert en 1950 pour marquer l'albumine humaine afin d'effectuer un cerveau en scanning 24 heures après l'injection . BROWNELL (12) utilisa l'iode 123 pour la thérapie .

R E F E R E N C E S

1 - ABOUL-KHAIR, S. A., BUCHANAN, T. J., CROOKS, J., and TURNBULL, A. C.,
Clin. Sci., 31, 415.

2 - ANDROS, G., HARPER, P. V., LATHROP, K. A., and Mc CARDLE, R. J.,
1965, J. Clin. Endocrin. 25, 1067.

3 - CHARKES, N. D., and SKALAROFF, D. M.,
1963, Am. J. Roentg., 90, 1052.

4 - ENDLICH, H., HARPER, P., BECK, R., SIEMENS, W., and LATHROP, K. A.,
1962, Am. J. Roentg. 87, 148.

5 - FRASER, R., HOBSON, Q. J. G., ARNOTT, D. G., and EMERY, E. W.,
1953, Q. J. Med. n. s. 22, 99.

6 - HALNAN, K. E.,
1958, Clin. Sci., 17, 281, 1964, Br. J. Radiol. 37, 101.

7 - HINE, G. J., and BROWNELL, G. L.,
1956, Radiation Dosimetry, 827, (Academic Press NEW-YORK).

8 - SILVESTER, D. J., SUGDEN, J., and WATSON, I.,
1967, in preparation.

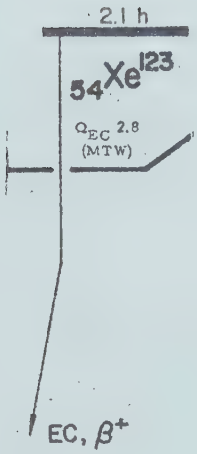
9 - SMITH, E. M.,
1966, Nucleonics, 24, 33.

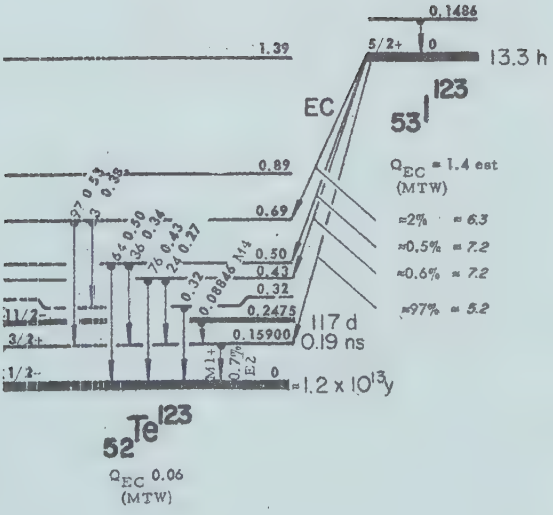
10 - TURNER, P. C. R.,
1967, personal communication.

11 - MYERS, W. G.,
Radioiodine-123 for scanning (abstract),
J. Nucl. Med. 7, 390, (1966).

12 - BROWNELL, G. L., and STRATTON, K.,
A review of therapeutic value of isotopes, including neutron capture therapy,
Trans. Amer. Nucl. Soc. 5 : 192 (1962).

13 - MATTHEWS, C. M. E.,
Comparison of isotopes for scanning,
J. Nucl. Med., 6 : 155-168 (1965).


2.1 h
54Xe123
QEC 2.8
(MTW)
EC, β+


0.1486
5/2+
0
13.3 h
EC
53I123
QEC = 1.4 est
(MTW)
≈2% ≈ 6.3
≈0.5% ≈ 7.2
≈0.6% ≈ 7.2
≈97% ≈ 5.2
1.39
0.89
0.69
0.50
0.43
0.32
0.2475
0.15900
0
117 d
0.19 ns
≈1.2 x 10^13 y
11/2-
3/2+
1/2-
M1+
0.7%
E2
52Te123
QEC 0.06
(MTW)

X E N O N

Elément stable $^{131}_{54}Xe$

L'élément naturel possède de nombreux isotopes .

Xe 124	0,096 %
Xe 126	0,090 %
Xe 128	1,919 %
Xe 129	26,44 %
Xe 130	4,08 %
Xe 131	21,18 %
Xe 132	26,89 %
Xe 134	10,44 %
Xe 136	8,87 %

PHYSIQUE .

Parmi les isotopes du Xenon, ceux qui sont utilisables en médecine sont dans le tableau suivant :

.....

ISOTOPES	*1/2 VIE*	*MODE DE CROISSANCE*	*METHODE DE PREPARATION*
^{122}Xe	20 h.	CE β^+ γ : 0,09 ; 0,15 ; 0,22 Mev.	^{127}I (p, 6n)
^{123}Xe	2 h.	CE γ : 0,15 Mev.	^{127}I (p, 5n)
^{125}Xe	18 h.	CE γ : 0,24 Mev. 0,19 0,056	$^{122}Te(\alpha, n)$

CHIMIE .

La chimie générale du Xénon a été étudiée avec le Krypton appartenant lui aussi à la famille des gaz rares .

.....

SEPARATION .

Séparation de CREUTZ, DEL SASSO, SUTTON, WHITE, BARKAS . (Phys. Rev. 58, 481 (1940)-).

- Les auteurs emploient une cible formée de PbI_2 ou K I .
- La distillation permet de retrouver le gaz rare dans une chambre froide .

APPLICATIONS BIO-MEDICALES (1-15) .

Utilisé en gaz ou en solution, il a les mêmes applications que le Krypton pour la circulation cérébrale et la circulation cardiaque . On l'emploie aussi dans l'étude de la fonction pulmonaire .

REFERENCES

1 - BALL, W. C., STEWART, P. B., NEWSHAM, L. G.S., & BATES, D. V.,
(1962) Regional pulmonary function studied with xenon ^{133}.
J. Clin. Invest. 41, 519-531.

2 - BENTIVOGLIO, L. G., BEEREL, F., BRYAN, A. C., STEWART, P. B., ROSE, B., & BATES, D. V.,
(1963a) Regional pulmonary function studied with xenon ^{133}in patients with bronchial asthma.
J. Clin. Invest. 42, 1193-1200.

3 - BENTIVOGLIO, L. G., BEEREL, F., STEWART, P. B., BRYAN, A. C., BALL, W. C., & BATES, D. V.,
(1963b) Studies of regional ventilation and perfusion in pulmonary emphysema using xenon.
Amer. Rev. Resp. Dis. 88, 315-329.

4 - BRYAN, A. C., BENTIVOGLIO, L. G., BEEREL, F., MACLEISH, H., ZIDULKA, A., & BATES, D. V.,
(1964) Factors affecting regional distribution of ventilation and perfusion in the lung.
J. Appl. Physiol. 19, 395-402.

5 - DOLLERY, C. T., & GILLAM, P. M. S.,
(1963) The distribution of blood and gas within the lungs measured by scanning after administration of ^{133}Xe. Thorax, 18, 316-325.

6 - DOLLERY, C. T., HUGH-JONES, P., & MATTHEWS, C. M. E.,
(1962) Use of radioactive xenon for studies of regional lung function : a comparison with oxygen-15, Brit. Med. J. ii, 1006-1016.

7 - FOWLER, W. S.,
(1949) Lung fuction studies. III. Uneven pulmonary ventilation in normal subjects and in patients with pulmonary disease. J. Appl. Physiol. 2, 283-299.

8 - FOWLER, W. S., CORNISH, E. R., & KETY, S. S.,
(1952) Lung function studies ; analysis of alveolar ventilation by pulmonary N_2 clearance curves. J. Clin. Invest. 31, 40-50.

9 - GOMEZ, D. M.,
(1963) A mathematical treatment of the distribution of tidal volume throughout the lung. Proc. Nat. Acad. Sci. (Wash) 49, 312-319.

10 - GOMEZ, D. M., BRISCOE, W. A., & CUMMING, G.,
(1964) Continuous distribution of specific tidal volume through out the lung. J. Appl. Physiol. 19, 683-692.

11 - KETY, S. S.,
(1951) The theory and applications of the exchange of inert gas at the lungs and tissues. Pharmacol. Rev. 3 (1-41).

12 - MAPLESON, W. W. ,
(1963) An electric analogue for uptake and exchange of inert gases and other agents. J. Appl. Physio. 18, 197-204.

13 - RAUWERDA, P. E.,
(1946) Unequal ventilation of different parts of the lung and the determination of cardiac output Thesis, Croningen University.

14 - ROBERTSON, J. S., SIRI, W. E., & JONES, H. B.,
(1950) Lung ventilation patterns determined by analysis of nitrogen elimination rates ; use of the mass spectrometer as a continuous gas analyser. J. Clin. Invest. 29, 577 - 590.

15 - TOBIAS, C. A., JONES, H. B., LAWRENCE, J. H., & HAMILTON, J. G.,
(1949) Symposium on radioactive isotopes : Uptake and elimination of krypton and other inert gases by human body. J. Clin. Invest. 28, 1375-1385.

C E S I U M

Elément stable $^{133}_{55}Cs$

PHYSIQUE .

Parmi les isotopes de cyclotron de l'élément Césium, certains sont exploitables en médecine; ce sont:

ISOTOPES	*1/2 VIE*	*TYPE DE DE-CROISSANCE*	*ENERGIE DES PARTICULES*	*MODES D'OBTENTION*
^{125}Cs	45 mn	β^+	β^+ : 2,05 Mev	^{127}I (α, 6n)
		CE	γ : 0,112Mev	
^{127}Cs	6,25 h.	CE	β^+ : 0,69 Mev	^{127}I (α, 4n)
		β^+	1,06 Mev	^{127}I (^3He,3n)
			γ : 0,41 Mev	
^{129}Cs	31 h.	CE	γ : 0,37 Mev	^{127}I (α, 2n)
			0,40 Mev	^{127}I (^3He,n)
			0,59 Mev	
^{130}Cs	30 mn	CE 52 %	β^+ : 1,97	^{127}I (α, n)
		β^+ 46 %	β^- : 0,44	
		β^- 1,6 %	γ : faible	

La cible est formée d'iode 127 qui est l'iode naturel .

CHIMIE .

Le métal est membre de la série homologue NH_4-K-Rb-Cs qui possède de grande similitudes du point de vue propriétés chimiques .

Le Césium est un métal blanc ou or à l'état pur, ternissant vite à l'air . Son point de fusion est de 28,4°C et son point d'ébullition de 690°C . Le premier à préparer ce métal fut SETTERBERG en 1881, en effectuant l'électrolyse d'un mélange CsCN et $Ba(CN)_2$.

LE CESIUM ET LES HALOGENES .

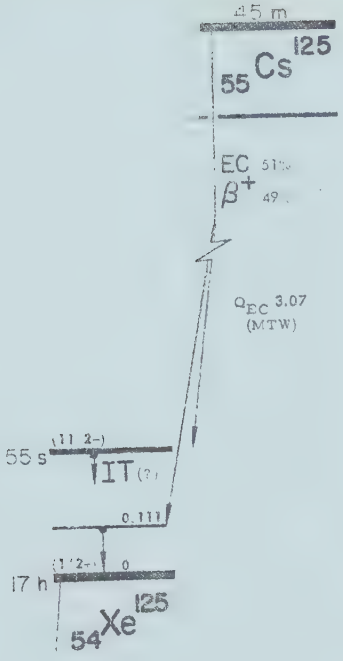
Les halogénures de Césium cristallisés dans le système cubique existent tous : CsF, CsCl, CsBr, CsI . On trouve aussi CsI_3 et CsI_4, $CsBr_3$ et $CsBr_4$ et polyhalogénures mixtes, qui sont $CsIBr_2$, $CsICl_2$, $CsBrCl_2$, $CsClBr_2$.

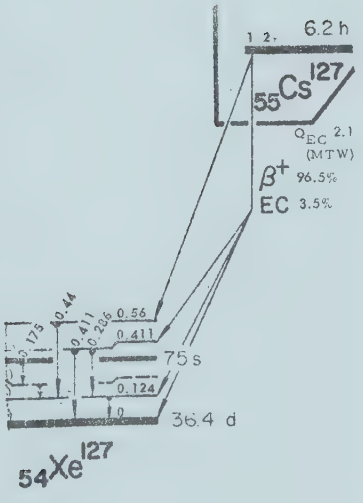
Le Césium forme aussi des halogénures complexes comme Cs_3 $SbCl_5$ ou le sel rouge $Cs_2Bi_2I_9$, le sel jaune $Cs_2NaCo(No_2)_6$.

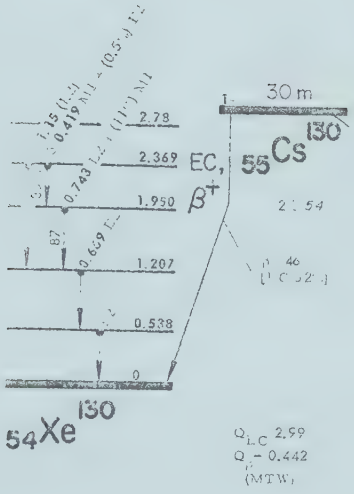
Le perchlorate est préparé en évaporant le chlorate :

$$4CsClo_3 \longrightarrow CsCl + 3CsClO_4$$

Les périodates sont obtenus différemment, par oxydation des iodates par le chlore, ils se montrent solubles dans l'eau .


45 m
55 Cs 125
EC 51%
β+ 49%
QEC 3.07
(MTW)
55 s
(11/2-)
IT (?)
0.111
17 h
(1/2+)
0
54 Xe 125


1/2+
6.2 h
55 Cs 127
QEC 2.1
(MTW)
β+ 96.5%
EC 3.5%
0.175
0.44
0.411
0.286
0.56
0.411
75 s
0.124
0
36.4 d
54 Xe 127


30 m
55Cs130
EC, β+
2.78
2.369
1.950
1.207
0.538
0
0.743
0.669
54Xe130
QLC 2.99
Q 0.442
(MTW)

LES OXYDES DU CESIUM .

Sont connus les oxydes suivants : Cs_2O, Cs_2O_2 , Cs_2O_3 et CsO_2 .

L'HYDROXYDE DE CESIUM .

Il est préparé par action du carbonate sur l'hydroxyde de Césium .

$$Cs_2\,Co_3 + Cs\,(OH)_2 \rightleftharpoons 2Cs\,(OH) + CaCO_3$$

En fait,l'électrolyse du chlorure de Césium est la seule méthode pour obtenir l'hydroxyde pur .

LE PERMANGANATE DE CESIUM .

A 60°C, on mélange du permanganate de potassium avec du nitrate de césium, $CsMnO_4$ obtenu est le moins soluble des permanganates alcalins .

LE CHROMATE DE CESIUM .

Le chromate de césium Cs_2Cro_4 est le moins soluble des chromates de métaux alcalins .

LE PERMOLYBDATE DE CESIUM .

Il répond à la formule $Cs_2\,O,\ 4\,Mo\,O_4$, il est assez peu soluble dans l'eau et il est précipité par l'alcool .

LES SULFATES DE CESIUM .

Le sulfate , $Cs\ So_4$ est un sel anhydre . Il forme des aluns sels doubles avec d'autres métaux . La formule générale en est : $Cs\ (M\ (SO_4)_2\ )\ 12H_2O$, M peut être

Al Cr Fe Co Rh Ir Mn V- On trouve d'autres sels répondant à la formule $Cs_2M\ (SO_4)_2,\ 6H_2O$ avec pour M : Zn, Ni, Co, Fe, Cu, Mn, V .

Le persulfate de Césium $Cs_2\ S_2\ O_8$ existe : il est peu soluble dans l'eau .

Les autres dérivés soufrés sont des polysulfures : Cs_2S_5 par exemple .

LES DERIVES AZOTES DU CESIUM .

L'azide de Césium peut être préparé par la réaction:

$$CsNH_2 + N_2O \longrightarrow H_2O + CsN_3$$

Les nitrates se décomposent très vite en nitrites qui sont plus stables, ces derniers forment facilement des complexes :

$Cs\ [Ag\ (No_2)_2]$, $CS_2\ [Ca\ (No_2)_4]$, $CS_2Na\ [Bi\ (No_2)_6]$

LES DERIVES PHOSPHORES DU CESIUM .

On trouve les hypophosphites H_2Po_2Cs, les phosphites Po_3Cs_3 les hypophosphates $P_2O_6\ Cs_4$, les phosphates $Po_4\ ,Cs_3$ et enfin les pyrophosphates $P_2O_7Cs_4$, tous solubles dans l'eau .

LES CARBONATES .

Le carbonate de Césium peut être considéré comme un complexe anionique d'un oxyde métallique et de $Co_2\ Cs\ [O\ (Co_2)]$. Il se montre très stable à la température et il est fortement hydrolysé en solution aqueuse .

DISSOLUTION .

Le Césium quant il est présent, en solution à très faible concentration se dépose sur les parois de verre et de plastique qui le contiennent . CROUTHAMEL (1) s'aperçut que 50 % de Cs 127 sans entraîneur placé dans HCl 3M ou HNO_3 2M disparaissent dans la solution en un mois, et qu'en ajoutant 1 µ g de Cs stable, la solution devenait stable pour six mois .

Un échantillon contenant du Césium sera dissous dans HCl, HNo_3 , HF . La plupart des sels de Cs sont solubles dans l'eau . L'échantillon est passé sur colonne résine échangeuse de cation, et le césium est élué avec HCl 6M (4, 5, 6) . Si on veut séparer le Césium d'autres ions, en quantités appréciables, dans la solution, le césium est précipité en sel de césium ammonium phosphomolybdate (5) , il peut être aussi coprécipité par un cobaltinitrite de sodium et de potassium (5, 7, 8) . Quand le césium est contenu dans un milieu difficile à dissoudre , on peut essayer HCl 3N -HF O, IN (2) ou H_2So_4 9M (3) .

Une propriété remarquable qu'il appartient de signaler est la formation de Ba 137m à partir de Cs 137(6).

SEPARATION

Séparation de WATSON I. A. et SILVESTER D.J. (Hammersmith Hospital) (SONDERDRUCK AUS RADIOCHIMICA ACTA 7, 103, 104, 1967) .

En bombardant l'iode 127 avec des α , les auteurs produisent Cs 129 et Cs 130. Les réactions mises en jeu sont :

$^{127}_{I}$ (α , 2n) ^{129}Cs Energie des α : 15 mev

$^{127}_{I}$ (α , n) ^{129}Cs Energie des α : 7, 8 mev

La cible est constituée d'iodure de sodium sans potassium; elle est bombardée en faisceau externe 9

Les auteurs utilisent la technique de Finston H. L. (10) .

- La cible est dissoute dans une solution tampon de $Na_3 C_6 H_5 O_7$ IM dans HNo_3 0, 5M (pH :6)
- Les 10ml de solution tampon sont amenés à 25ml avec de l'eau .
- On ajoute un volume égal de tétraphénylboron 0, 05 M dans l'acétate d'amyle .
- L'activité est extraite en phase organique .
- On fait deux extractions successives :
- Après avoir combiné les deux volumes organiques, on lave la solution avec deux fois 10ml de HCl 3N .
- Le Césium repasse en phase aqueuse, la solution est évaporée à siccité .
- On remet en solution le Césium au volume désiré .

L'analyse spectrométrique montre une contamination par ^{22}Na produit par la réaction ^{23}Na (α , α n)^{22}Na, mais celle-ci est très faible de l'ordre de 1 pour 10^7 . Le Cs 129 a une demi-vie de 32, 35 heures avec deux pics photoélectriques situés à 370 Kev et 410 Kev, le Cs 130 a une demi-vie de 29, 11 minutes avec un pic d'annihilation situé à 511 Kev .

APPLICATIONS BIO-MEDICALES .

Les cardiologues essaient d'utiliser le Césium en vue du diagnostic de l'infarctus du myocarde, car le traceur aurait la propriété de s'accumuler dans le tissu myocardique (19-13) .

R E F E R E N C E S

1 - CROUTHAMEL, C. E., HEINRICH, R., GATROUSISC TALANTA
1, n° 4, pp. 396-407, 1958.

2 - GEIGER, EL
Anal. Chem. 31, p. 806, 1959.

3 - KAHN, B.
ORNL, 1951, 1955.

4 - KAHN, B., FASTNOOD, E. R., LACY, W. J.
ORNL, 2321, 1957.

5 - KAHN, B., SMITH, DK, STRAUB, C.P.
Anal. Chem. 29, pp. 1210-13, 1957.

6 - NEWACHECK, R. L., BEAUFAIT, L.J., ANDERSON, E.E.
Nucleonies 15, n° 5, pp. 122-25, 1957.

7 - SUGIHARA, T.T., JAMES HI, TROIANELLO E.J., BOWEN, V.T.
Anal. Chem. 31, pp. 44, 1959.

8 - WYATT, E. I., SMITH, D. K.
ORNL, Master Anal. Manual 2, 21193.

9 - D. D. VONBERG, et J. F. POWLER,
Nature (London) 198, 827, 1963.

10 - H. L. FINSTON, BROOKHAREN.
National Laboratory Report.
Radiochemical Analytical Section (1956).

11 - CARR, E. A., et Coll.
The Direct diagnosis of myocardial infarction by photoscanning after administration of Cesium 131. Amer. Heart J. 1964, V. 68.

12 - NIMES G. E. et Coll.
Cesium distribution in the human heart : an analysis of condiac scans in 104 patients.
J. Amer. Osteal : Assoc. 1965 vol. 64, 724.

13 - NIMES G. E. et Coll.
Absorbed radiation dose et excretion of Cesium 131 in human.
J. Amer. Soteol Assoc. 1965, vol. 64, 724.

56Ba129
EC,
β+
EC
55Cs129
0.94
54Xe129

B A R Y U M

Elément stable $^{137}_{56}Ba$

En fait le Baryum est composé de :

Ba 130	0,101 %
Ba 132	0,097 %
Ba 134	2,42 %
Ba 135	6,59 %
Ba 136	7,81 %
Ba 137	11,32 %
Ba 138	71,66 %

Les isotopes du Baryum sont difficiles à obtenir au cyclotron, car la seule cible utilisable est le Césium 133 , en effet la cible gaz Xenon est inexploitable. Or les isotopes proches de Cs 133 sont Ba 133 (7,5 ans) et Ba 131 (12 jours) qui n'entrent pas dans les isotopes à vie courte .

Les deux isotopes du Baryum cités dans le tableau demandent de grandes énergies, donc des cyclotrons importants, nous citerons quand même Ba 131 pour les cyclotrons de faible énergie .

. . . . .

ISOTOPE	*1/2 VIE*	*TYPE DE DECROISSANCE ET ENERGIE EN Hev.*	*METHODE DE PREPARATION*
^{128}Ba	2,4 j.	CE γ (0,440 ; 0,270 ; 0,170)	^{133}Cs (P,6n)
^{129}Ba	2,45 h.	β^+ γ (0,590 ; 0,400 ; 0,370)	^{133}Cs (P,5n)
^{131}Ba	12 j.	CE γ (0,496 (42 %) ; 0,122 (23 %) ; 0,214 (17 %) ; 0,372 (12 %))	^{133}Cs (P,3n)

CHIMIE .

Le Baryum est un agent réducteur très actif, il est préparé à l'état métallique par électrolyse . A l'air libre, il se transforme très rapidement en ion avec deux charges positives .

.....

LES SELS SOLUBLES .

Ce sont les acétates, chlorure, bromure, iodure , nitrates et nitrites, les perminganates, les sulfures, les chlorates, les bromates et les perchlorates .

L'hydroxyde de Baryum a une solubilité de 30 g/litre .

LES SELS INSOLUBLES .

Le chromate obtenu à chaud à un pH 4-8 , le nitrate obtenu avec l'acide nitrique formant, le chlorure avec une solution HCl concentrée, l'oxalate grâce à une solution d'oxalate d'ammonium, le sulfate enfin en présence d'une solution d'acide sulfurique dilué, donnent des précipités dont la coagulation peut être accélérée par la chaleur et qui constituent autant de moyens de séparation en radiochimie (1, 5) .

La coprécipitation est assurée par $Fe(OH)_3$ et $Pb\,SO_4$ qui constituent des entraîneurs (3-7) .

LES CHELATES DU BARYUM .

L'ion baryum avec ces deux charges positives forme facilement des complexes ou chelates . Parmi les agents chélatants nous retrouvons : l'EDTA, l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide succinique, l'acide citrique , l'acide tartrique, l'acide O- phtalique, l'acide ammonium triacétique, l'acide lactique, l'acide malique .

LE BARYUM ET LES SOLVANTS ORGANIQUES .

Le nitrate de baryum anhydre peut être extrait par un mélange alcool absolu-éther (1/1), (8) par l'éther

mobytylique de l'éthylène glycol (9) et par l'acide Di (2 éthyl hexyl, orthophosphorique dans le Toluène (10) .

LE BARYUM ET LES ECHANGEURS D'IONS .

Une résine Dowex 50 permet de séparer les alcalinos terreux que sont Ba^{++} Sr^{++} et Ca^{++} (II) . L'éluant est un agent complexant type EDTA . Une résine Amberlite IR I (40 à 60 mesh) (12) a été utilisée pour séparer Zr et Nb avec de l'acide citrique à 5% .

Une résine Dowex I prétraitée avec Na OH (13) peut séparer les éléments fixes à l'état d'hydroxydes, l'élution se fait par HCl 0,0I N (14) .

SEPARATIONS .

- Séparation de FINK R. W. Ba/Cs. (Rapportée par HEINKE dans AECD -12738- Août 1949) .

- La cible est faite de Cs Cl et le temps de séparation est de 90 minutes .
- La cible de Cs Cl est dissoute dans 2CC d'acide acétique 0,1 N.
- On ajoute 1 CC d'acétate d'ammonium, puis 10 mg du plomb entraîneur .
- On ajoute ensuite une solution de K_2 Cr O_4 jusqu'à complète précipitation .
- Le précipité est lavé avec l'acétate d'ammonium 1% jusqu'à ce qu'il soit libre de Césium .
- On peut précipiter une deuxième fois après avoir dissous le premier précipité dans HCl 0,1 N.

- Le chromate de plomb est dissous dans 1CC de HCl O, IN et H_2S en excès est amené bulle à bulle pour précipiter PbS noir et réduire Cr_2O_4 en Cr Cl_3 vert.
- La solution contenant le Baryum est placée à ébullition pour se débarrasser de H_2S .
- On ajoute Fe $(Cl)_3$ pour précipiter Cr $(OH)_3$.
- Le Baryum formé est transformé en sulfate de baryum.

APPLICATIONS BIO-MEDICALES

Le Baryum marqué peut être utilisé de la même manière que son homologue stable .

(Témoin de transit intestinal) .

R E F E R E N C E S

1 - FURMAN, N. H.,
"Scott's Standard Methods of Chemical Analysis", Van Nostrand, New-York, 1939.

2 - ELVING, P. J., and VANÂTTA, R. E.,
Anal. Chem. 22, 1375 (1950).

3 - KURBATOV, M., YU, F., and KURBATOV, J.,
J. Chem. Phys. 16, 87 (1948).

4 - KURBATOV, J., KULP, J., and MACK, E.,
J. Am. Chem. Soc. 67, 1923 (1945).

5 - KHYM, J., TOMPKINS, P., and COHN, W.,
MDDC-1214 (1947).

6 - TOMPKINS, P. C., WISH, L., and KHYM, J. X.,
Paper 239 in "Radiochemical Studies : The Fission Products", edited by C. Coryell, and N. Sugarman Mc Graw-Hill, New-York, 1951.

7 - SCHONFIELD, T., WELD, M., and BRUND, M.,
Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy (1958), Paper No. 1439.

8 - HILLEBRAND, W. F., et al.,
Reference cited in Section I.

9 - BARBER, H. H.,
Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 13, 572, (1941).

10 - PEPPARD, D. F., MASON, G. W., and MOLINE, S. W.,
J. Inorg. Nuclear Chem. 5, 141, (1957).

11 - BONNER, O., and SMITH, L.,
J. Phys. Chem. 61, 326 (1957).

12 - TOMPKINS, E. R., KHYM, J. X., and COHN, W. E.,
J. Am. Chem. Soc. 69, 2769 (1947).

13 - FINSTON, H. L., and MISKEL, J.,
Ann. Rev. Nuclear Sci. 5, 274 (1955).

14 - R. W. PERKINS,
Anal. Chem. 29, 152 (1957.)

O R

Elément stable $^{197}_{79}Au$

PHYSIQUE .

Les isotopes de l'or sont fabriqués à partir du platine et de l'iridium .

LES RADIONUCLEIDES DE L'OR PREPARES AU CYCLOTRON

RADIO ELEMENTS	*1/2 VIE*	*MODE DE DE-CROISSANCE*	*ENERGIE DES RADIATIONS*	*MODE DE PRODUCTION*
Au^{191}	3.0 h.	EC	γ : 0.3;0.14;0.60	Ir (α,4n) Au^{191} Pt (d,3n) Au^{191}
Au^{192}	4.7 h.	EC, β	γ : 0.317;0.296	Ir (α,3n) Au^{192} Pt (d,2n) Au^{192}
Au^{193m}	3.8 s.	IT	γ : 0.257;0.032	Ir (α,2n) Au^{193} Pt (d,n) Au^{193}
Au^{193}	16 h.	EC	γ : 0.112;0.173; 0.186	Pt (d,3n) Au^{193}
Au^{194}	39.5h.	EC, β	γ : 0.327;0.291; 0.64	Ir (α,3n) Au^{194} Pt (d,2n) Au^{194} Pt (d,3n) Au^{194} Pt (p,n) Au^{194}

CHIMIE .

L'or métallique ne réagit pas facilement à l'air avec l'hydrogène et les halogènes . L'or ne se dissout pas dans l'eau pure mais seulement en présence de chlorure pour former des complexes solubles tels le tétrachloroaurate . En présence d'eau régale, d'acide sulfurique concentré avec un oxydant (HNo_3 ou HNo_2) l'or métallique est dissous .

Il possède les états de valence + 1 et + 3, ce dernier étant le plus stable . Les deux états de valence Au^+ et Au^{3+} forment des sels complexes avec des anions.

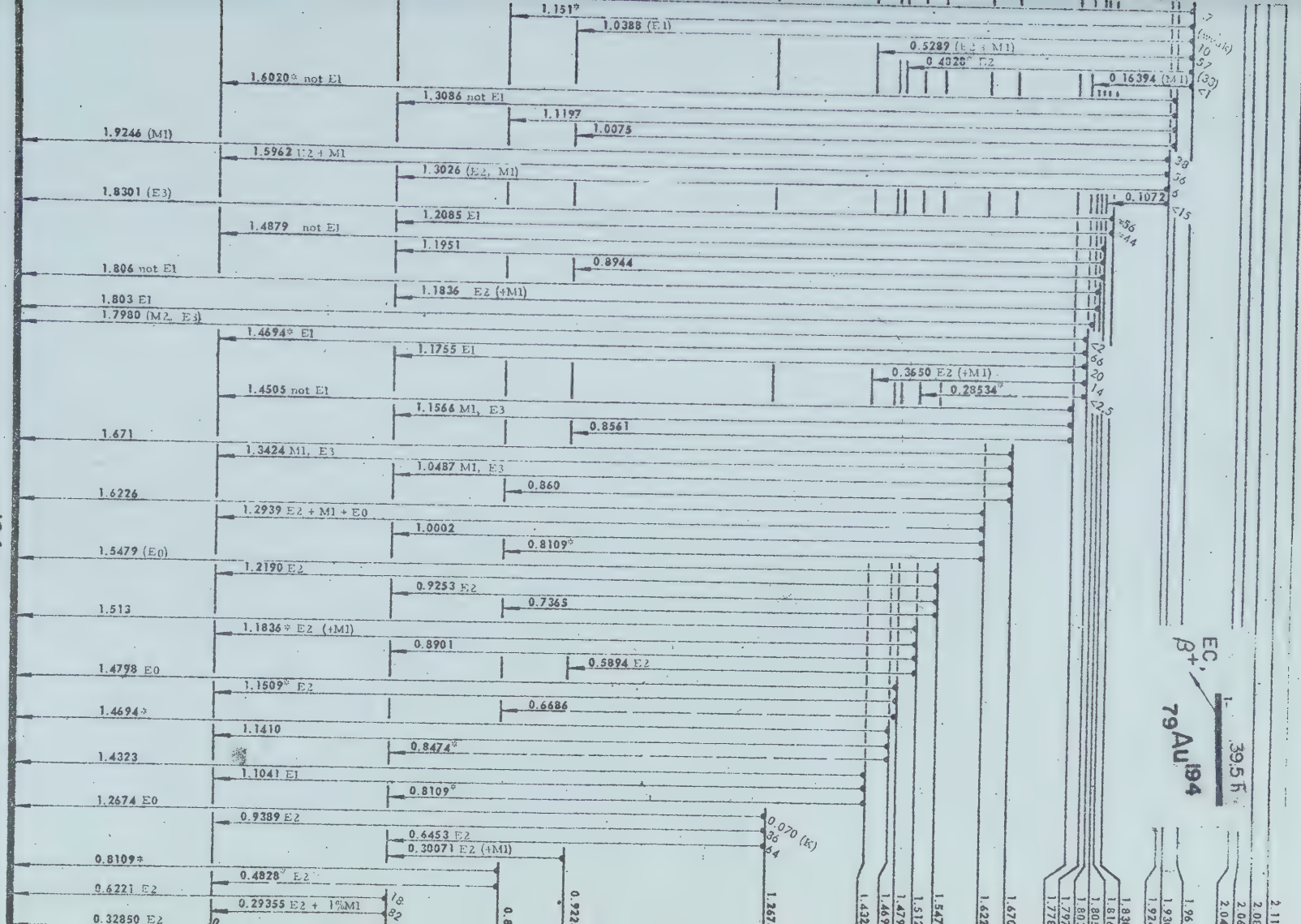
Tous les composés de l'or ont tendance à se décomposer aisément - Les agents réducteurs, même à des températures modérées dissocient les sels et libèrent l'or -

LES COMPOSES OXYGENES .

Le composé Au_2o a une existence douteuse . Au_2o_3 est quant à lui très connu (1 a) - En traitant $Au\ Cl_3$ avec un alcalin, ou en faisant bouillir $Au\ Cl_3$ avec des carbonates alcalins on obtient Au o (oH), qui chauffé au-delà de 140°c, donne Au_2o_3 . L'évaporation de Au o (OH) dans HNo_3 concentré et en présence d'hydroxydes alcalins donnent des sels d'acide aurique : $K\ Au\ o_2$, $3H_2o$ ou $Na\ Au\ o_2$, H_2o -

LES COMPOSES HALOGENES :

L'or à l'état I + peut former Au Cl, Au Br, Au I, en chauffant les deux premiers à 185°C on obtient $Au\ Cl_3$ et $Au\ Br_3$; Au Cl, comme Au Br en solution alcaline s e


EC, β+
79Au194
39.5 h
Pt194
1.151*
1.0388 (E1)
0.5289 (E2 + M1)
0.4928* E2
0.16394 (M1)
1.6020* not E1
1.3086 not E1
1.1197
1.0075
1.9246 (M1)
1.5962 E2 + M1
1.3026 (E2, M1)
1.8301 (E3)
0.1072
1.4879 not E1
1.2085 E1
1.1951
1.806 not E1
0.8944
1.803 E1
1.1836 E2 (+M1)
1.7980 (M2, E3)
1.4694* E1
1.1755 E1
0.3650 E2 (+M1)
1.4505 not E1
0.28534*
1.1566 M1, E3
0.8561
1.671
1.3424 M1, E3
1.0487 M1, E3
0.860
1.6226
1.2939 E2 + M1 + E0
1.0002
0.8109*
1.5479 (E0)
1.2190 E2
0.9253 E2
0.7365
1.513
1.1836* E2 (+M1)
0.8901
0.5894 E2
1.4798 E0
1.1509* E2
0.6686
1.4694*
1.1410
0.8474*
1.4323
1.1041 E1
0.8109*
1.2674 E0
0.9389 E2
0.070 (K)
0.6453 E2
0.30071 E2 (+M1)
0.8109*
0.4828* E2
0.6221 E2
0.29355 E2 + 1%M1
0.32850 E2

transforment en $(Au\ Cl_2)^-$ et $(Au\ Br_2)^-$. Au I est moins aisé à décomposer que les dérivés précédents mais en solution KI il forme aussi $(Au\ I_2)^-$.

$Au\ I_3$ peut être formé par l'action de l'acide chloroaurique $H\ (Au\ Cl_4)$ sur une solution KI . La dissolution d'$Au\ Cl_3$ dans l'eau mène à l'acide $H_2\ (Au\ Cl_3O)$. Les autres halogènes donnent des composés homologues .

LES COMPOSES SOUFRES DE L'OR .

Le sulfure Au_2S est obtenu en saturant le dicyanoaurate de potassium avec H_2S en milieu HCl .

Le sulfure $Au_2\ S_3$ peut être formé par l'action directe des éléments entre eux, ou en traitant $H\ (Au\ Cl_4)$ ou $Li\ (Au\ Cl_4)$ par H_2S .

LES COMPOSES CYANURES .

AuCN . Ce cyanure d'or est obtenu en évaporant une solution KCN - $AuCl_3$, puis en chauffant le tétracyanate obtenu à 200° pour former $KAu\ (CN)_2$ - Le complexe $KAu\ (CN)_2$ est décomposé à 50°C dans HCl en AuCN, KCl, HCN.

Le cyanure de l'or à l'état 3+ n'existe pas à proprement parler, on obtient pourtant $Au\ (CN)_3$, $3H_2o$ en évaporant un tétracyanoaurate avec $H_2\ So_4$.

LES COMPOSES ORGANO-METALLIQUES .

Les composés organo-métalliques de l'or 3+ sont plus stables que ceux de l'or I + . On trouve $R_3\ Au$ et $R_2\ AuX$.

LES SEPARATIONS .

- Par réduction .

L'or peut être séparé d'une solution en effectuant sa réduction par le sulfate ferreux, So_2 , l'acide oxalique, l'hydroquinone, le magnésium et le zinc (1a) .

- Par volatilisation .

HILLEBRAND (Ib) montre que de l'or est perdu si on évapore la solution en présence d'eau régale ou d'acide sulfurique - Si on utilise $HClo_4$ à 7o % aucune quantité d'or n'est perdue -

- Par méthode électrolytique .

Des solutions de chlorure, cyanure, thioaurate dans un courant de 2 à 3 ampères libèrent l'or sur la cathode en platine (2 3 4) .

- Par extraction de solvant .

MORRISON et FREISER (5) ont vu les applications des associations d'ions et les systèmes de chelates et des complexes .

D'une solution à HCl Io % Au^{3+} est extrait par l'acétate d'éthyle (6) et l'éther éthylique effectue l'extraction à partir d'un milieu HCl 6 M (7) .

En milieu HBr 3M, l'or peut être extrait par l'éther isopropylique (8) .

Au^{+} est complètement extrait d'une solution IM HCl avec un oxyde de phosphore éthyl (2) hexyl (n) dans du cyclohexane (9) .

- Par les systèmes chelates .

L'or forme avec le 2 mercaptobenzothiazole un composé insoluble qui peut être extrait par l'alcool et l'éther (Io) .

Au^{3+} forme un complexe avec le thiosalicyldene-éthylanediïmine qui peut être extrait par le chloroforme (II) .

Au^{3+} forme un complexe avec la phénylthiourée qui est extraite partiellement par l'acétate d'amyle en solution HCl dilué (12) . Le dithizonate d'or peut être extrait d'une solution acide par le chloroforme .

- Par les résines échangeuses d'ions .

Les résines échangeuses d'anions (NH_4^+) absorbent le complexe Au $[(CN)_2]^{2-}$ (13) - L'élution peut ensuite s'effectuer avec une solution acétone - HCl .

- Par chromatographie et électrophorèse .

De nombreux solvants existent pour la chromatographie HCl - Butanol I, HCl-Alcool, HCl-cétone , HBr Butanol et phénol (14-20) .

Un papier immergé dans HCl 0, 5 N et parcouru par un courant tel que la tension appliquée est de 3, 6 volts/cm permet la séparation de nombreux cations.

SEPARATIONS .

1°- Séparation de WILKINSON et MEINKE Au/Pt ou Ir .

(rapportée par MEINKE AECD 2738 1949)
4 heures .

- La cible est dissoute dans l'eau régale et $AuCl_3$ est ajouté comme entraîneur .
- La concentration en HCl étant supérieure à 6 N, la solution est agitée en présence d'acétate d'éthyle, l'or passe en solution organique .

- On effectue deux lavages avec un volume égal de HCl 6 N .
- On évapore l'acétate d'éthyle et on reprend le résidu dans HCl IN .
- On fait barboter So_2 pour réduire Au^{3+} en Au .

2°- Séparation de THOMPSON et RASMUSSEN Au/ Ir .
(rapportée par MEINKE AECD 2738 1949)
30 minutes de séparation .

- On fait un mélange de KoH et KNO_3 (I/I) dans un creuset en porcelaine, puis on chauffe fortement .
- Dans ce flux de chaleur on amène la cible en Ir et tout en continuant à chauffer, la cible se dissout .
- On attend que le flux se refroidisse, puis on ajoute HCl concentré et des entraîneurs à l'or .
- On extrait par deux fois avec l'acétate d'éthyle l'or en solution .
- On rassemble les solutions organiques puis on lave deux fois avec un égal volume de HCl 3N .
- On évapore le solvant .

3°- Séparation de ALIAN .
Mikrochimic Acta (Wien) 1968.

- La cible est dissoute en milieu HCl, en suivant la tecnique précédente .
- Après avoir évaporé et repris le résidu par HNo_3 on effectue l'extraction de l'or par l'oxyde de mesityl .
- Le métal après évaporation du solvant organique est remis en solution HCl .

APPLICATIONS BIO-MEDICALES (21-37).

On utilise actuellement en examen de routine, l'or sous forme colloïdale avec l'isotope 198 de demi-vie 2, 7 jours qui a un γ un peu élevé de 410 Kev .

L'utilisation de l'or 191 (3h) avec son γ de 300 Kev et de l'or 194 (39h) avec ses γ de 330 Kev et 290 Kev permettra de mieux suivre les malades hépatiques .

R E F E R E N C E S

1 a - KLEINBERG, J., ARGERSINGER, W. J., Jr., and GRISWOLD, E., - Inorganic chemistry, p. 605, Heath, Boston (1960).

1 b - HILLEBRAND, W. F., LUNDELL, G. E. F., BRIGHT, H. A. and HOFFMAN, J. I., - Applied Inorganic Analysis p. 343, John Wiley and Sons, Inc., New-York , (1953).

2 - FUCHS, K., - Mikrochemie 1, 86 - (1923).

3 - SAND, H. J. S., - Electrochemistry and Electrochemical Analysis, p. 59 Blackie and Son, Limited, London and Glasgow (1946).

4 - PERKIN, T. M., and PREBBLE, W. C., - Electrochemist and Metallurgist 3, 490 (1904).

5 - MORRISON, G. H., and FREISER, H., - Solvent Extraction in Analytical Chemistry, Wiley, New-York (1957).

6 - LENHER, V., and KAO, C. H., - J. Phys. Chem. 30, 126 (1926).

7 - MYLIUS, F. and HÜTTNER, C., - Bec. deut. Chem. Ges. 44, 1315 (1911).

8 - McBRIDE, W. A., and YOE, J. H., - Anal. Chem. 20, 1094 (1948).

9 - WHITE, J. C., - Extraction of the Elements With-2-Ethylhexyl and Trihexylphosphine Oxides From Acidic Solutions, CF-57-1-5, Oak Ridge National Laboratory, January 2, 1957.

10 - WELCHER, F. J. - Organic Analytical Reagents, Vol. IV Van Nostrand, Princeton, 1948.

11 - BECK, G., - Mikrochemie ver. Mikrochemie Acta 33, 188 (1947).

12 - AYRES, G. H., and TUFFLY, B. L., - Anal. Chem. 24, 949 (1952).

13 - BURSTALL, F. H., FORREST, P. J., KEMBER, N. F., and WELLS, R. A., - Ind. Eng. Chem. 45, 1648 (1953).

14 - LEDERER, M., - Anal. Chim. Acta 7, 458 (1952).

15 - LEDERER, M., - Anal. Chim. Acta 5, 185 (1951).

16 - de CARVALHO, R. G., - Paper, Inter. Cong. of Analytical Chemistry, Lisbon, 1956.

17 - WALKER, W. R., and LEDERER, M., - Anal. Chim. Acta 5, 191 (1951).

18 - CARLESON, G., - Acta Chem. Scand. 8, 1673 (1954).

19 - KESTER, S., and LEDERER, M., - Anal. Chim. Acta 15, 543, (1956).

20 - LEDERER, M., - Anal. Chim. Acta 12, 146 (1955).

21 - MEYNIEL, G., et PLAGNE, R., - La scintigraphie hépatique. Bull. Cancer Fr., 1966, Vol. 15, 59-102.

22 - GROS, C. M. et Coll. - La scintigraphie hépatique. Possibilités et limites actuelles.
Ann. Radiol. 1962, vol. 5, 157.

23 - PEREZ, R., - La grammagraphie hépatique.
Gazette Méd. Fr., 1964, vol. 71, 2601-2610.

24 - CAROLI, J., et BONNEVILLE, B., - Valeur diagnostique de la scintillographie hépatique.
Arch. Mal. App. Dig., 1962, Vol. 51, 55-82.

25 - CHRISTIE, J. H., et Mc INTYRE, W. J., - Liver scanning. Progress in medical radioisotope scanning
USAEC TID 7673, 1962, 405-432.

26 - Mc AFEE, J. G., et Coll. - Diagnostic value of scintillation of the liver.
Arch. Int. Med., 1965, vol. 116, 85-110.

27 - CZERNIAK, P., - Scanning study of livers. Evaluation of the existing diagnostic procedures.
Medical radioisotope scanning, AIEA Vienne 1964, 401-423.

28 - DONATO, L., et Coll.- Liver scanning vith colloidal radiogold.
Medical radioisotope scanning, AIEA Vienne 1959, vol. 87, 103.

29 - FAUVERT, R., et LOVERDO, A., - La scintillographie hépatique par la technique de l'or colloidal.
Rev. Int. Hepatol., 1960, vol. 51, 43-54.

30 - KELLERSHOHN, C., - Exploration du foie au moyen des indicateurs nucléaires.
Bull. Ass. Techn. Energ. Fr., 1965, vol. 55, 4-11 et 1965, vol. 56, 3-10.

31 - DESGREZ, A., et PAPANICOLAOU, N., - La séméiologie scintigraphie du foie. Atlas pratique.
Masson Ed., Paris, 1967.

32 - Mc INTYRE, W. J., et HOUSER, T. S. - A method for the visualization of the configuration and structure of the liver.
Amer. J. Roentgenol. 1957, vol. 77, 471.

33 - SCHUMACHER, W., - Das Photogammagram der leber in Roentgen-diagnostik der leber.
Springer Berlin, 1959, 89-110.

34 - VACHON, A., et Coll. - La scintigraphie hépatique à 1'or colloïdal radio-actif.
Arch. Mal. App. Dig., 1964, vol. 53, 721-726.

35 - WAGNER, H. N., et Coll. - Diagnosis of liver disease by radioisotope scanning.
Arch. Int. Med., 1961, vol. 107, 324-328.

36 - STIRRETT, L. A., et coll. - Clinical applications of hepatic radioactivity surveys.
Gastroenterology, 1954, Vol. 21, 310-317.

37 - DESGREZ, A., et Coll. - La scintigraphie du foie et du rein.
Ann. Radiol. Fr., 1962, vol. 5, 135-156.

MERCURE

Elément stable $^{200}_{80}Hg$

PHYSIQUE .

Les isotopes du mercure sont très nombreux (22), s'étageant de la masse atomique 185 à 206 . Les isotopes que nous avons retenus dans le domaine médical sont groupés dans le tableau .

TABLEAU DES ISOTOPES DE Hg
OBTENUS AU CYCLOTRON

Isotopes	*1/2 vie*	*Mode de décroissance*	*Energie*	*Méthode de production*
Hg^{195m}	40.0 h.	EC 50 %	0.123,037,56	Au^{197}(p, 3n)
		IT 50 %	0.173,1.24(318)	
Hg^{195}	9.5 h.	EC γ	0.061,0.180,0.78	Au^{197}(p, 3n)
			0.200-1.17(318)	Au^{197}(27Mevα,4n)
				Pt^{194}(He^{3} 2n)
Hg^{197m}	24 h.	IT 97 %	0.134,0.165	Au^{197}(12mev p,n)
		EC 3 %	(0.279,0.130, 0.41)	
Hg^{197}	65 h.	EC γ	0.0776,01918	Au^{197} (d, 2n)

Le mercure naturel est composé de :

Hg 196	.....	0, 146 %
Hg 198	.....	10, 02 %
Hg 199	.....	16, 84 %
Hg 200	.....	23, 13 %
Hg 201	.....	13, 22 %
Hg 202	.....	29, 80 %
Hg 204	.....	6, 85 %

Les cibles employées pour les préparer sont en Or ou en Platine .

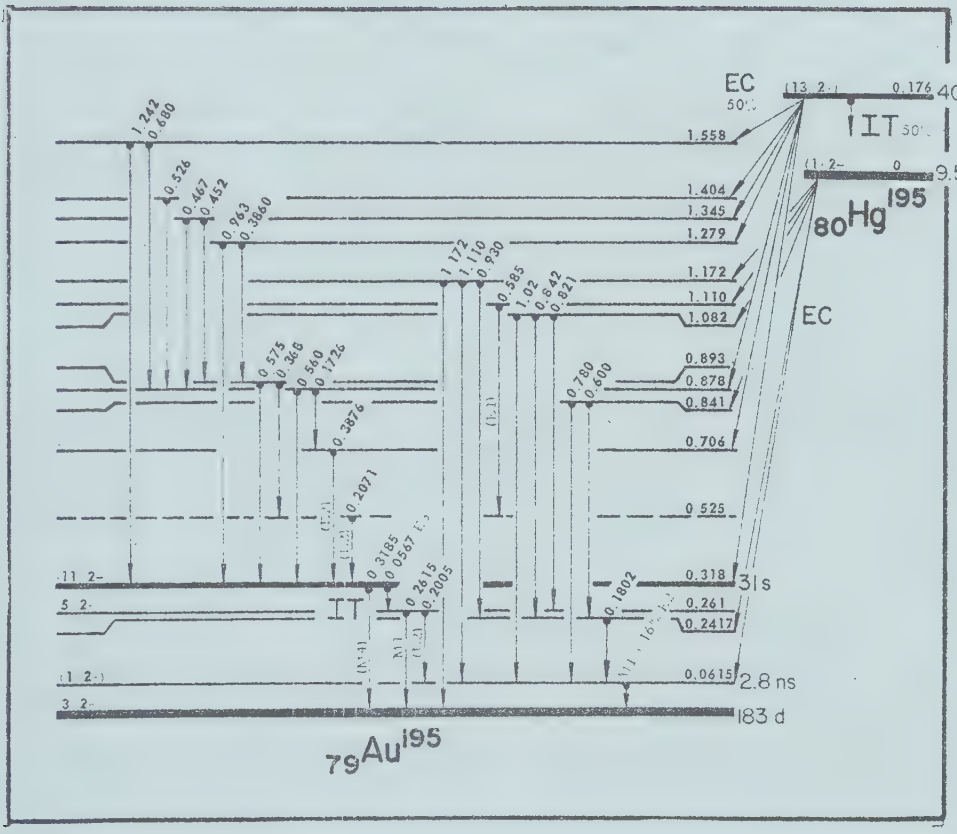
CHIMIE .

Le mercure est le seul métal liquide à la température ordinaire , 38, 8°C est son point de fusion. Sa densité est très élevée, c'est-à-dire de 14, 19 . Les potentiels des réactions d'oxydation sont les suivants :

$$2\,Hg \rightarrow Hg_2^{++} + 2\,e^- - 0,789\ V$$

$$Hg \rightarrow Hg^{++} + 2\,e^- - 0,854\ V$$

Le mercure métallique est oxydé à la température ordinaire en Hg o .


EC
50%
(13 2-)
0.176
40 h
IT 50%
(1 2-)
0
9.5 h
80Hg195
EC
1.558
1.404
1.345
1.279
1.172
1.110
1.082
0.893
0.878
0.841
0.706
0.525
0.318
31 s
0.261
0.2417
0.0615
2.8 ns
183 d
IT
(11 2-)
5 2-
(1 2-)
3 2-
1.242
0.680
0.526
0.467
0.452
0.963
0.3860
1.172
1.110
0.930
0.585
1.02
0.642
0.821
0.575
0.386
0.560
0.1726
0.3876
0.2071
0.780
0.600
0.3185
0.0567
0.2615
0.2005
0.1802
79Au195

LES COMPOSES DU MERCURE .

Le mercure, par ses propriétés chimiques, ressemble au cuivre, comme ce dernier en effet, il forme $Hg_2 R_2$ et $Hg R_2$.

Les composés de Hg (1) sont en général stables, les halogénures seuls sont insolubles dans l'eau et se décomposent à la lumière . Les sels de Hg (II) sont en général, plus solubles dans l'eau et sont souvent colorés. Beaucoup de sels de Hg (II) ont une solubilité surprenante dans le benzène, l'éthanol et l'éther .

TOXICITE .

Le mercure et ses composés sont en général, toxiques, L'inhalation de vapeurs de mercure, même en petites quantités est dangereuse pour l'organisme . Le mercure métallique peut même être absorbé au travers de la peau non entaillée .

LES COMPOSES INSOLUBLES DU MERCURE .

Parmi les composés insolubles dans l'eau, nous citerons $Hg_2 (CN)_2$, Hg S, Hg_2 S, $Hg_2 (SCN)_2$, $Hg_2 C_2 O_4$, $Hg_2 (IO_3)_2$, Hg_2 Cr O_4 Hg_2Br_2, $Hg_2 Cl_2$, $Hg_2 CO_3$, et Hg.

LA COPRECIPITATION DU MERCURE .

Hg (I) à l'état de trace peut être entraîné par le chlorure de thallium alors que Hg (II) peut suivre des sulfures d'éléments comme As, Cd, Cu, Sb et Sn (1, 2) .

. . . . .

LES IONS COMPLEXES DU MERCURE .

Ils sont très nombreux, nous citerons $H_g (NH_3)_2 X_2$ et $M_2 (Hg S_2)$.

LES AGENTS PRECIPITANTS ORGANIQUES DU MERCURE .

L'anisaldéhyde à pH 5, 90 précipité Hg^+ et Hg^{++} , l'acide anthranilique précipite Hg mais ni Au ni Pt, le benzaldyde donne un précipité jaune avec Hg^{++} à pH 5, 90, le diphénylcarbazide précipite à pH 4Hg sans Au ni Pt. De même, l'acide phénylborique, l'aldéhyde résorcylique et la pyridine sont des agents précipitants sélectifs du mercure .

L'EXTRACTION PAR SOLVANT DU MERCURE .

La formation de chelates donne des molécules non chargées qui sont extraites par les solvants organiques, ces chélateurs sont : la dithizone (3), la Di β naphtyl thiocarbazone (3), le cupferron (4), le diéthylthiocarbamate de sodium (5) , l'ortho Nitrosophenol (5b) et l'isonitrosoacétophénone (6) .

Dans l'acide iodhydrique 6, 9 M on peut effectuer l'extraction du mercure dans l'éther éthylique (7) . De même en milieu H Br à une molarité très faible , $Hg Br_2$ est extrait par l'éther éthylique (8) .

En milieu chlorhydrique 0, 125 M, 80% de $Hg Cl_2$ sont extraits par l'éther (9) .

WILLARD et PERKINS (10) font agir sur $Hg Cl_2$ l'ion tétraphénylphosphore ou tétraphénylantimoine , l'extraction est possible en milieu chloroformique .

LE MERCURE ET LES ECHANGEURS D'IONS .

Les sels de Hg + sont adsorbés sur les résines à groupes phénoliques et sulfoniques . Avec une résine échangeuse de cations, on sépare facilement Hg + de Zn II et Cd II . En solution $HClO_4$, NH_4 OH IM, Na OH IM le mercure peut être séparé des résines Dowex 2 (11) .

LE MERCURE ET LA CHROMATOGRAPHIE SUR PAPIER .

TEWARI (12) fait une séparation chromatographique de mélanges d'ions contenant le mercure en technique ascendante .

LA VAPORISATION DU MERCURE :

Le mercure peut être distillé en tant que $Hg\ Cl_2$ dans un courant de Cl_2 au-dessus de 300°C. La vaporisation peut être utilisée comme technique de séparation du mercure (13) .

SEPARATIONS

1°- Séparation de R. W. FINK et de E. O. WIIG. J. Am. Chem. Soc. 74, 2457 (1952) .

- On place la cible en or dans la chambre d'un vaporisateur en acier inoxydable .
- On reçoit le mercure sur une feuille de platine refroidie par eau .
- La température du chauffage est portée à 400°C.
- La pression de vapeur du mercure à 400°C est de 1572 mm, alors que celle de l'or est de 0,001 mm à 1292°C.
- A 400°C, seul le mercure se volatilise et il est recueilli avec une grande pureté .

2°- Séparation de R. W. FINK (rapportée par W. W. MEINKE dans Chemical procedures used in bombardment work at Berkeley - AECD 2738 , p. 231-1949 .

- La cible en or est dissoute en la chauffant dans 4cc d'eau regale concentrée et à chaud, puis on ajoute un entraîneur mercure (50 µg) .
- On effectue au moins cinq extractions avec l'acetate isoamylique . L'or passe en milieu organique .
- Le solvant aqueux est porté à ébullition et presque à siccité pour évaporer HCl et HNO_3 . Un excès de Sn Cl_2 est ajouté pour précipiter Hg_2 Cl_2 .
- Le précipité de Hg_2 Cl_2 est redissous dans 2cc d'eau regale dilué .

3°- Séparation de R. W. FINK et S. O. THOMPSON (rapportée par W. N. MEINKE dans Chemical procedures used in bombardment work at Berkeley AECD 2738, p. 232-1949 .

- La cible d'or est introduite dans la chambre d'un volatilisateur, une fine plaque de Pt est placée sur le chemin des vapeurs, elle est refroidie par un circuit d'eau.
- Le mercure est alors vaporisé dans la flamme d'un bec Bunsen, puis collecté sur la plaque avec une haute sélectivité .

4°- Séparation de PROHASKA . (rapportée par MEINKE . Chemical procedures used in bombardment work at Berkeley AECD 2738 , p. 233, 1949).

- On dissout la plaque en or dans 250 ml de HCl concentré chaud et un minimum de HNO_3 sous reflux .
- Après dissolution, on porte le volume à 500 ml et on fait 4 extractions successives avec des volumes de 200 ml d'éther .

- On ajoute Na OH à la phase aqueuse jusqu'à pH 1. On ajoute ensuite H_2S et on précipite $Au_2 S_3$ et Hg S.
- On dissout ces deux précipités dans HCl 6N avec un volume minimal et à l'aide de quelques gouttes de HNO_3 concentré .
- On effectue une nouvelle extraction à l'éther jusqu'à ce qu'il n'y ait plus Au Cl_4^- jaune dans la phase aqueuse .
- On répète les trois derniers temps plusieurs fois .

APPLICATIONS BIO-MEDICALES .

Le chlorure mercurique et les dérivés mercuriels tel que la néohydrine marquée, permettent l'exploration dynamique et scintigraphique des reins . La concentration de l'isotope dans les cellules du tube proximal permet de déterminer les lésions expansives (kystes, tumeurs, abcès) (14-19) .

La gammaencéphalographie utilise aussi la néohydrine (19-34) . Le bromo mercurihydroxy propane (B M H P) marqué est utilisé pour provoquer l'altération des hématies, qui sous son action, se transforment en sphérocytes captés par la rate, organe dont on peut faire, alors, la scintigraphie .

R E F E R E N C E S

1 - K. BIELFELDT, A. GANSSLE, "Uber den Hg - Gehalt von salzsaure des handels", Angew. Chem. 66, 563 (1954).

2 - I. M. KORENMAN and M. N. BARYSCHNIKOVA, "Co-précipitation of Zn, Cd, and Hg with Anthranilic Acid" Zhur. Anal. Khim. 12 (6), 690 (1957) also Anal. Abstr. 5, 2910 (1958).

3 - E. B. SANDELL, "Colorimetric determination of traces of metals", Interscience publischers, New-York (1944).

4 - N.G. FURMAN, W. B. MASON, J. S. PEKOLA "The extraction of cupferrates", Anal. Chem. 21, 1325 (1949).

5 - H. BODE, "Systematische untersuchugen über die anwendbarkeit der Diäthydithiokarbamate in der analyse", Z. Analyt. Chem. 144, 165 (1955).

5b- G. H. MORRISON, H. FREISER, "Solvent extraction in analytical chemistry", J. WILEY, NEW-YORK (1957).

6 - F. KROHNKE, "Uber eine empfindliche reaktion auf zweiwertiges Eisen", Berichte, 60, 527 (1927).

7 - T. S. WEST, "Liquid - liquid extraction procedures in inorganic analysis", Metallurgia 53, 132 (1956).

8 - R. BOCK, H. KUSCHE, E. BÖCK, "Uber die trennung anorganischer Stoffgemische durch verteilung 8. Verteilung zwischen wässrigen HBr-Lösungen und diäthyläther", Z. Analyt. Chem. 138, 167 (1953).

9 - F. MYLIUS, C. HUTTNER, "Uber die Anwendung von Ather in der metallanalyse", Berichte, 44, 1315 (1911).

10 - H.H. WILLARD, L. R. PERKINS, "Tetraphenylphosphonium and tetraphenylstibonium chlorides as analytical reagents", Anal. Chem. 25, 1634-7 (1953).

11 - HICKS, GILBERT, STEVENSON an HUTSHIN, "The quantitative anionic behavior of a number of metals with an ion exchange resin, Dower-2", LRL-65 (1953).

12 - S. N. TEWARI, "A New paper chromatographic technique for the detection and identification of inorganic ions", Kolloid Z, 133, 132 (1953).

13 - P. B. REASER, G. E. BURCH, S. A. THREEFOOT, and C. T. RAY, "Thermal separation of radiomercury from radiosodium," Science, 109, 198 (1949).

14 - CAFRUNY E. J. Pharmacology at che cellular level : a study of renal distribution of mercurial compounds. Univ. Michigan Med. Bull. 1961, vol. 27, 263.

15 - MOYER J. H. et Coll. Clinical diuretic studies on three new mercurial compounds. Amer. Heart J., 1952, vol. 44, 281.

16 - RAYNAUD C. et Coll. Exploration rénale à l'aide de la néohydrine et du bichlorure de mercure marqués aux mercures radioactifs ^{197}Hg et ^{203}Hg. Sonderband strahlentherapie, 1963, vol. 53, 317.

17 - RHOTON A. L. et coll. Brain scanning with chlormerodrin Hg^{197} and chlormerodrin Hg^{203}. Arch. Neurol. 1964, vol. 10, 369.

18 - Mc AFEE J. G. Scanning of the liver, mediastinum and kidney, Progress in medical radioisotope scanning (Kniseley R. M. et Coll.) AEC symposium series n° 1, Oak Ridge 1962.

19 - FLEMING W. H. et Coll. Medical scintillation scanning utilizing closed circuit TV contrast enhancement. Amer. J. Roentgenol. 1962, vol.87, 128.

20 - YAMAMOTO Y. L. et Coll. Comparative study of radioactive chlormerodin (neohydrin) tagged with mercury 197 and mercury 203 for brain scanning. Neurology, 1964, vol. 14, 815.

21 - OVERTON M. C. et Coll. A comparison of mercury 197 and mercury 203 chlormerodin in clinical brain scanning. J. Nucl. Med. 1965, vol. 6, 28.

22 - SODEE D. B. A new scanning isotope, mercury-197 à preliminary report. J. Nucl. Med., 1963, vol. 4. 335.

23 - SODEE D. B. Selective neoplasm localization with mercury 197 neohydrin. "Medical radioisotope scanning", IAEA Vienne 1964, vol. 2, 147.

24 - RHOTON A. L. et Coll. Brain scanning with chlormerodrin Hg^{197} and chlormerodin Hg ^{203}. Arch. Neurol. 1964, vol. 10, 369.

25 - LOKEN M. K. et Coll. Mercury 197 and mercury 203 chlormerodrin for evaluation of brain lesions using a rectilinear scanner and scintillation camera. J. Nucl. Med. 1966, vol. 7., 209.

26 - BUCY P. C. et CIRIC I. S. Brain scans in diagnosis of brain tumors. J. Amer. Med. 1965, vol. 191, 437.

27 - BLAU M. et BENDER M. A. Radiomercury (Hg 203) labelled neohydrin : new agent for brain tumor localization. J. Nucl. Med. 1962, vol. 3, 83.

28 - SODEE D.B. The results of 350 brain scans with radioactive mercurial diuretics. J. Nucl. Med.1963 vol. 4, 185.

29 - GOTTSCHALK A. et coll. A comparison of results of brain scanning using Gz ^{68} EDTA and the positron scintillation camera, with Hg^{203} neohydrin and the conventional focused collimator scanner. Radio. 1965, vol. 84, 502.

30 - OVERTON M. C. et coll. Brain scans in non neoplastic intracranial lesions. J. Amer. Med. Assoc. 1965, vol. 191, 431.

31 - WAGNER H. N. Diagnosis of splenic disorders by radioisotope scanning. BLAHD W. H. Nuclear Medicine Mc GRAW Hill book, Co, NEW-YORK, 1965.

32 - WAGNER H. N. et coll. I-mercuri-2-hydroxypropane (MHP) a new pharmaceutical for vizualization of the spleen by radioisotope scanning. Arch. Int. Med. 1964, vol. 113, 696.

33 - PARMENTIER G. et ASKIENALY S. Scintigraphie hépatique et splénique "Les isotopes, applications biocliniques", l'Expansion ED., Paris 1967,83-114.

34 - FISCHER J. et Coll. Milzszintigraphie mit ^{99m}Tc. Markierten warmealterierten erythrozyten. Fortschr Rontgenstr., 1967, vol. 106, 51.

A S T A T E

Pas d'élément stable $^{201-219}_{85}At$

PHYSIQUE .

Les isotopes de cyclotrons de cet élément sont:

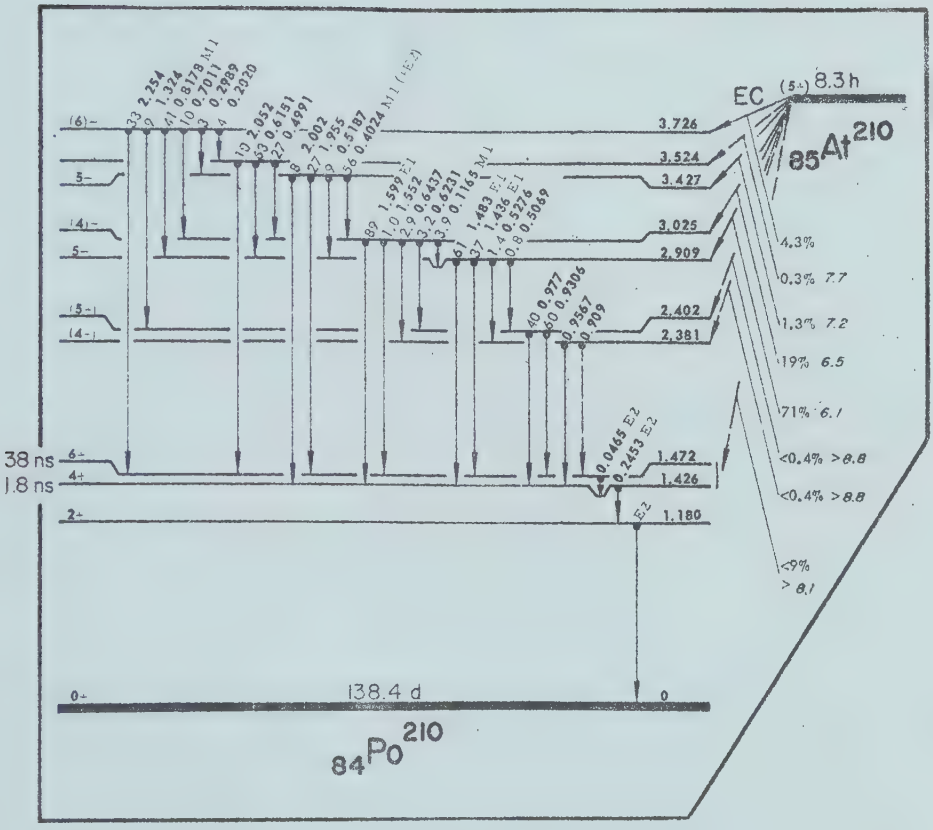
ISOTOPES	*1/2 VIE*	*MODE DE DECROISSANCE ET ENERGIE (MEV)*	*OBTENTION*
At 206	29,5mn	CE	^{209}Bi (^{3}He 6n)
		α = 5,7	
At 209	5,5 h.	CE	^{209}Bi (^{3}He 3n)
		α = 5,65	
		γ = 0,78	
		0,55	
		0,22	
At 210	8,3 h.	CE	^{209}Bi (^{3}He 2n)
		β^+	^{209}Bi (α 3n)
		α = 5,35; 5,52; 5,44	
		γ = 0,78; 0,55; 0,22	
At 211	7,2 h.	60 % CE	^{209}Bi (^{3}He n)
		40 % α= 5,86	^{209}Bi (α 2n)

L'isotope 206 de très courte vie n'est guère utilisable en diagnostic car, par capture électronique, il donne un fils polonium 206, de 8,8 jours de période . L'astate 209 de 5,5H de période donne par α le Bi 205 (15 jours émetteur α, γ) et par capture électronique Po 209 (103 ans) qui n'est pas trop dangereux . Les raies qui accompagnent ce dernier isotope sont utilisables en scintigraphie et en scintillation solide . L'astate 210 (KELLEY SEGRE 1949) donne le Bi 206 et le Po 210 (138,4 J.) . Ce dernier s'avère dangereux . L'Astate 211 (CROSON MAC KENSIE SEGRE 1940) donne un Po 211 de très courte vie,et ses α le mènent au Bi 207 (30 ans) . Les auteurs américains semblent préconiser l'utilisation de l'astate 209 pour le diagnostic et celle de l'astate 211 pour la radiothérapie .

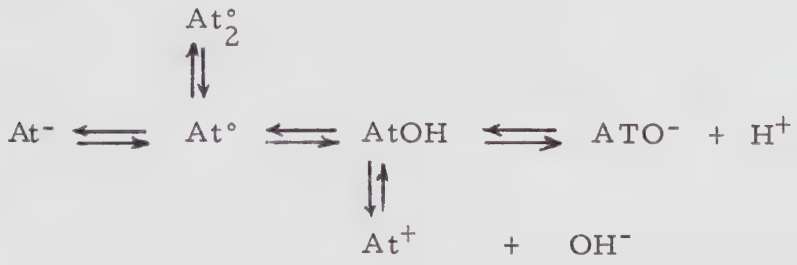
CHIMIE (1, 7) .

L'Astate est le corps le plus lourd des halogènes . Les composés organiques de l'astate sont difficiles à synthétiser . Ceci doit être dû au fait que l'astate a une tendance assez forte à se trouver au stade d'oxydation +1 . Mais on le trouve comme dans At I au degré d'oxydation -1 , il peut alors s'échanger avec les autres halogènes . JOHNSON LEININGER et SEGRE donnèrent en 1949 les propriétés chimiques . L'astate comme l'iode à le même coefficient de partage eau -CCl_4 ou Benzène . En présence de sulfite et de zinc , At° donne At^- . Dans cet état , il coprécipite avec Ag I . Les ions ferriques oxydent l'astate et le font passer de la valence 0 à la valence +1 .

En 1940, CORSON démontra que l'astate était quantitativement précipité par H_2S en solutions acides en utilisant des entraîneurs comme le Bismuth, l'argent et l'antimoine . Les propriétés chimiques de l'astate en font


EC
(5+) 8.3h
85At210
3.726
3.524
3.427
3.025
2.909
2.402
2.381
1.472
1.426
1.180
0
4.3%
0.3% 7.7
1.3% 7.2
19% 6.5
71% 6.1
<0.4% >8.8
<0.4% >8.8
<9%
>8.1
38 ns
1.8 ns
138.4 d
84Po210

un élément s'apparentant plus à un métal qu'à un halogène. En milieu aqueux, à pH 7, nous avons l'équilibre :

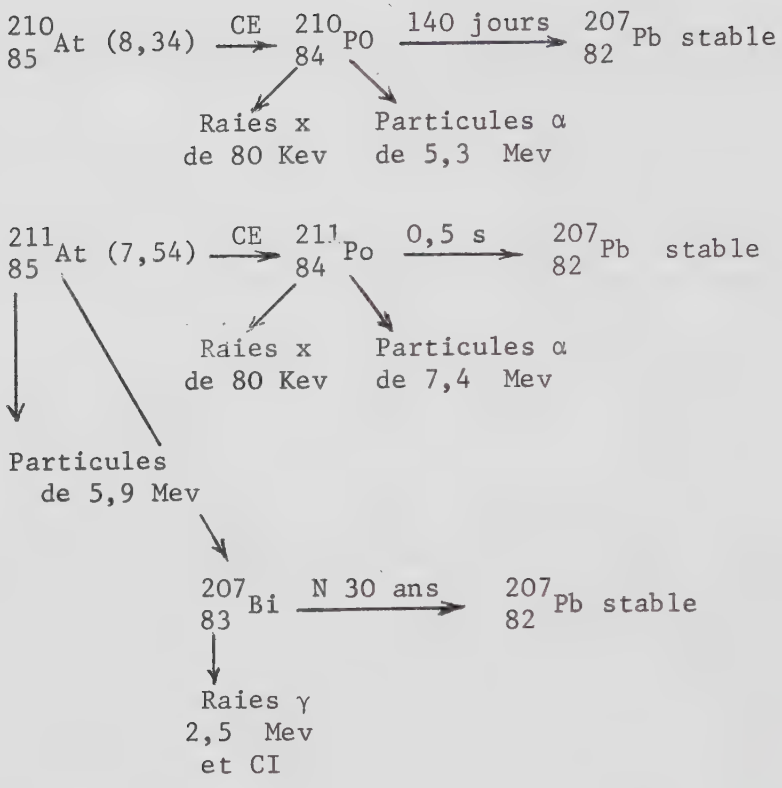


En solution aqueuse, à la température de la pièce, l'astate O a une certaine tendance à s'adsorber sur la plupart des métaux, c'est pourquoi, il faudra éviter de laisser la solution trop au contact d'une aiguille d'injection et utiliser une aiguille siliconée : des échantillons prélevés ensuite chez l'animal ou l'homme doivent être placés à l'abri de l'air car l'astate a la fâcheuse tendance de se volatiliser . Il existe un autre moyen d'éviter cette déperdition, c'est d'ajouter un sulfite de sodium qui porte l'astate à la valence -1 plus stable .

OBTENTION DE L'ASTATE .

La cible est toujours Bi, ou Bi_2O_3, les particules utilisées sont α ou ^3He . L'énergie doit être très exactement calibrée à 29 mev en α pour éviter la formation d'un mélange d'astate 210 et 211 .

En effet, résumons sur un tableau le spectre de décroissance de ces deux éléments :



Un mélange de ces deux isotopes serait très dangereux en milieu biologique, FINK (1950) a montré que le 210 Po formé à partir de l'Astate 210 se montrait plus dangereux que le Radium et le Plutonium . Il appartiendra donc de bien calibrer l'énergie des particules incidentes pour n'avoir que de l'Astate 211 .

SEPARATIONS .

1°- Séparation de ATEN RAAPHORST NOOTEBOOM BLASSE .
(J. Inorg. nucl. chem. 15, 198, 1960) .

Une cible de Bi_2O_3 est bombardée avec des particules α de 26 Mev .

- Cette cible est dissoute par $HClO_4$ (volume minimal) en 30 minutes, on ajoute de l'Iode entraîneur .
- On ajoute à ce volume deux fois son volume d'eau, il se forme AtI .
- AtI est extrait de la phase aqueuse par l'éther éthylique ou le tétrachlorure de carbone .
- On évapore le solvant . L'Astate est remis en solution aqueuse .

2°- Séparation de DE SOETE (non publiée)

La cible est dissoute dans HCl concentré et on ajoute $Fe\ SO_4$ pour mettre l'astate à la valence O .

- On effectue l'extraction de l'At° par l'éther di-isopropylique ,
- La solution éthérée est lavée par $H_2\ SO_4$ diluée ou HCl de manière à éliminer Po et Bi .
- La solution est évaporée, l'astate est remis en solution aqueuse .

3°- Séparation de BARTON-GHIORSO-PERLMAN .
(Phys. Rev. 82, 13 1951) .

Cette technique extrêmement courte (1, 5 mn) donne une solution assez impure .

- La cible est placée dans un creuset en acier inoxydable .
- Un dispositif de refroidissement permet de recevoir les vapeurs dégagées à partir du creuset sur une plaque de platine .
- Le creuset est chauffé au thermocouple et l'astate distillée est retrouvé sur la feuille de platine .

UTILISATIONS BIO-MEDICALES .

A l'Institut de Physique Nucléaire d'Amsterdam, ATEN et SAMSON (Sonderdruck aus Radiochimica acta 9 53-54 1968 et acta 12-55-56 1969) font des échanges At-I sur les molécules comme l'acide iodo acétique (obtention de $AtCH_2COOH$) et sur les dérivés alkylés iodés (obtention de Ethyl At, n propyl P At, n Butyl At, n pentyl At, n hexyl At). Cet échange est conduit de la façon suivante : une solution d' $^{211}At^-$ est adsorbée sur terre de diatomée dans une colonne en cuivre pour chromatographie en phase gazeuse (15 cm de long, 0, 32 cm de diamètre) , les molécules sont portées dans un courant d'Hélium au contact de l'isotope . L'échange se fait : la molécule ressort marquée (2, 6) . Aucune application biomédicale n'a été menée avec une de ces molécules .

HAMILTON , ASLING , GARRISON et SCOTT (1952) menèrent l'étude du métabolisme de l'astate chez les rats et les singes . Ils s'aperçurent de l'accumulation

de l'isotope 211 dans les parathyroïdes et la thyroïde . Le temps maximum d'accumulation dans la thyroïde est de 24 H. L'isotope est aussi retrouvé dans les poumons, l'estomac, la glande pituitaire . Cette dernière localisation serait un obstacle à l'utilisation de ^{211}At dans le traitement du cancer thyroïdien (7, 8) .

B I B L I O G R A P H I E

---

1 - A.H.W. ATEN,
Advances in Inorganic chemistry and radiochemistry. IV p. 207, (Academic Press New-York 1964).

2 - A. MURRAY, DL WILLIAMS,
Organic Syntheses with Isotopes 11 p. 1194. (Interscience, New-York 1958).

3 - P. SCHMIDT, BLEEK, G. STOCKLIN, et W. MERR,
Chem. 72, 778, (1960).

4 - G. STOCKLIN,
proceedings of the international symposium on preparation and biochemical application of labelled molecules.
(Venice August 23.29 1964 page 481 E ortom, Bruxelles).

5 - S. KRUTZIK, et H. ELIAS,
Radiochim. Acta 7 nv 1 26-29 33-39 (1967).

6 - R. WOLFGANG et C. F., MACKAY,
Nucleonics 16, Nv 10, 69 (1968).

7 - JOSEPH G. HAMILTON, C. WILLET ASLING, WARREN M. GARRISON et KENNETH G. SCOTT,
University of california publications in pharmacology Vol. 2 n° 21 pp. 282-344 (1953).

8 - SHELLABARGER, C. J. et GODWIN, J. T.
"Studies on the thyroïdal uptake of astatine in the rat". J. Clin. Endo and Metab.14 1149-1160 (Oct.1954).

CONCLUSIONS

Après un bref historique concernant les cyclotrons et leurs applications déjà bien connues dans le domaine de la Physique théorique et nucléaire, l'importance d'appareils délivrant des particules de faible énergie est mise en évidence car seuls ces derniers sont facilement utilisables dans le domaine médical (productions d'éléments à très courte vie) .

Les techniques générales d'isolement et de séparation du radioélément de sa cible et également des éléments parasites produits lors de l'irradiation , sont exposées .

Les appareils de détection sont également considérés, notamment ceux utilisés par voie externe , la γ Caméra fait l'objet d'une mention spéciale, et en particulier la caméra à positrons qui permet détection et scintigraphie dans d'excellentes conditions pour la plupart des isotopes de cyclotron .

Chacun des radionucléides de cyclotron important est considéré : caractéristiques physiques (périodes et diagrammes de désintégration) chimiques, analytiques (séparations radiochimiques) et biologiques (spécialement utilisations médicales) .

TABLE DES MATIERES

	Pages
- INTRODUCTION	1
- MATERIEL TECHNIQUE	19
- PROCEDES GENERAUX UTILISES EN VUE DES SEPARATIONS RADIOCHIMIQUES	29
- BERYLLIUM	35
- LES GAZ RADIOACTIFS	47
- FLUOR	69
- SODIUM	83
- MAGNESIUM	99
- PHOSPHORE	109
- CHLORE	125
- POTASSIUM	129
- CHROME	143
- MANGANESE	157
- FER	167
- COBALT	177
- CUIVRE	207
- ZINC	225
- GALLIUM	241
- ARSENIC	253
- BROME	265
- KRYPTON	269
- RUBIDIUM	277
- ZIRCONIUM	287
- NIOBIUM	293
- TECHNITIUM	299

Pages

- IODE 313
- XENON 323
- CESIUM 331
- BARYUM 341
- OR 349
- MERCURE 361
- ASTATE 373

- CONCLUSIONS 383

EDITIONS BERGERET -2, rue Bergeret- BORDEAUX. Tél. 91.12.59